

Bromorganische Flammenschutzmittel –
Analytische Anforderungen und thermische Bildung von poly-
bromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Fabian Tobias Dettmer
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. mult. Dr. h. c. M. Bahadir
2. Referent: Prof. Dr. W. Lorenz
eingereicht am: 15. August 2000
Disputation am: 20. Oktober 2000

(2001)

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir, der mir nicht nur die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit an seinem Institut gegeben hat, sondern durch die kritischen Diskussionen und konstruktiven Anregungen die Arbeit auch interessiert begleitet und vielfach bereichert hat.

Für die Betreuung bedanke ich mich bei Herrn Dr. H. Wichmann. Seine Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, wobei er mir dabei auch den nötigen forschersichen Freiraum einräumte.

Vielen ehemaligen und derzeitigen „Freunden und Mitarbeitern“ des Institutes für Ökologische Chemie danke ich für die angenehme Atmosphäre, die Hilfsbereitschaft bei den gelegentlichen Problemen des Laboralltags, die Offenheit und stete Diskussionsbereitschaft.

Meiner Frau Regina danke ich für die geduldige Unterstützung und das Verständnis in allen Phasen dieser Arbeit.

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

de Boer, J., Robertson, W., Dettmer, F., Wichmann, H., Bahadir, M. (1998):

PBDE in human adipose tissue and relation with watching TV - a case study, *Organohalogen Compounds* 35, 407-410.

Dettmer, F.T., Wichmann, H., de Boer, J., Bahadir, M. (1999):

Isolation and identification of tetrabromobisphenol-S-*bis*-(2,3-dibromopropyl ether) as flame retardant in polypropylene, *Chemosphere* 39, 1523-1532.

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG | 1 |
| 1.1 | EINLEITUNG..... | 1 |
| 1.2 | ZIELSETZUNG UND UNTERSUCHUNGSUMFANG..... | 2 |
| 2 | FLAMMSCHUTZMITTEL – ANALYTIK UND DIOXINBILDUNG .. | 4 |
| 2.1 | GRUNDLAGEN DES BRANDES – FSM, WIRKUNG UND BEDEUTUNG..... | 4 |
| 2.2 | ANALYTIK VON FLAMMSCHUTZMITTELN (FSM) | 8 |
| 2.3 | THERMISCHE BILDUNG VON PBDD/F | 11 |
| 2.3.1 | <i>PBDD/F-Bildung aus TBBP-A und seinen Derivaten.....</i> | <i>16</i> |
| 2.3.2 | <i>Methodik der Thermolysen.....</i> | <i>16</i> |
| 3 | CHARAKTERISIERUNG DER STOFFKLASSEN..... | 20 |
| 3.1 | TBBP-A UND DIE STRUKTURVERWANDTEN VERBINDUNGEN | 20 |
| 3.2 | KUNSTSTOFFE | 24 |
| 3.3 | POLYBROMIERTE DIBENZO-P-DIOXINE UND DIBENZOFURANE | 27 |
| 4 | MATERIAL UND METHODEN..... | 30 |
| 4.1 | VERWENDETE CHEMIKALIEN | 30 |
| 4.1.1 | <i>Homogenisierung der Kunststoffe.....</i> | <i>31</i> |
| 4.1.2 | <i>Extrusion der Polyethylenmischung.....</i> | <i>32</i> |
| 4.2 | VERBRENNUNGSAPPARATUR..... | 33 |
| 4.2.1 | <i>Gas- und Temperaturregelung.....</i> | <i>35</i> |
| 4.2.2 | <i>Durchführung der Verbrennungsversuche.....</i> | <i>36</i> |
| 4.3 | ORGANISCHE ANALYTIK..... | 37 |
| 4.3.1 | <i>Dünnschichtchromatographie (DC)</i> | <i>37</i> |
| 4.3.2 | <i>Probenaufarbeitung</i> | <i>38</i> |
| 4.3.3 | <i>Gaschromatographische Verfahren.....</i> | <i>42</i> |
| 4.4 | SONSTIGE ANALYTISCHE VERFAHREN | 45 |
| 4.4.1 | <i>Anorganische Analytik</i> | <i>45</i> |
| 4.4.2 | <i>Identifizierung von Non Nen #52</i> | <i>48</i> |
| 4.5 | ENTSORGUNG DER LABORABFÄLLE | 48 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 50 |
| 5.1 | ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN DER FSM | 50 |
| 5.1.1 | <i>Isolierung und Identifizierung von Non Nen #52</i> | <i>50</i> |
| 5.1.2 | <i>Entwicklung eines Screeningverfahrens</i> | <i>58</i> |
| 5.1.3 | <i>Charakterisierung des eingesetzten Probenmaterials</i> | <i>63</i> |
| 5.2 | ERGEBNISSE DER THERMOLYSEN | 69 |
| 5.2.1 | <i>Reaktionsbedingungen</i> | <i>69</i> |
| 5.2.2 | <i>PBDD/F-Bildung im Überblick</i> | <i>75</i> |
| 5.2.3 | <i>TBBP-A und die strukturverwandten Verbindungen</i> | <i>78</i> |
| 5.2.4 | <i>Synergist- und Matrixeinfluß bei Non Nen #52</i> | <i>95</i> |
| 5.2.5 | <i>Polymer gebundenes und freies TBBP-A</i> | <i>101</i> |
| 5.2.6 | <i>PBDD/F-Bildung verschiedener Kunststoffe im HBr-Strom</i> | <i>106</i> |
| 5.2.6.1 | <i>Polyethylen</i> | <i>109</i> |
| 5.2.6.2 | <i>Polystyrol</i> | <i>112</i> |
| 5.2.6.3 | <i>Epoxidharz</i> | <i>113</i> |
| 5.2.6.4 | <i>Phenolharz</i> | <i>116</i> |
| 5.3 | BEWERTUNG DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE | 119 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG | 125 |
| 7 | LITERATUR | 127 |
| 8 | ANHANG | 134 |
| 8.1 | AUFHEIZVERHALTEN DES PREßZYLINDERS | 134 |
| 8.2 | SUBSTANZIDENTIFIZIERUNG AUF DER DC | 135 |
| 8.3 | QUANTITATIVE ERGEBNISSE | 136 |
| 8.3.1 | <i>TBBP-A und die strukturverwandten Verbindungen</i> | <i>139</i> |
| 8.3.2 | <i>Einfluß des Synergisten und zusätzlicher Matrix</i> | <i>140</i> |
| 8.3.3 | <i>Einfluß von freiem und einpolymerisiertem TBBP-A</i> | <i>142</i> |
| 8.3.4 | <i>Thermische Belastung der Kunststoffe im HBr-Strom</i> | <i>145</i> |

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| | |
|-------------|---|
| ABS | Acrylnitril, Butylen, Styrol - Copolymerisat |
| BBz | Brombenzol |
| BP | Bromphenol |
| EP-Harz | Epoxidharz |
| FSM | Flammschutzmittel |
| HBCD | 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan |
| Hp | Hepta |
| HPLC | Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie |
| hR_f | mit 100 multiplizierter Retentionsfaktor R_f |
| Hx | Hexa |
| IEC | Internationale Elektrotechnische Kommission |
| k.A. | keine Angaben |
| KS | Kunststoff |
| Mo | Mono |
| n.b. | nicht bestimmbar |
| n.n. | nicht nachweisbar |
| Non Nen #52 | TBBP-S- <i>bis</i> -(2,3-dibompropylether) |
| Oc | Octa |
| PAK | Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe |
| PBB | Polybromierte Biphenyle |
| PBBz | Polybromierte Benzole |
| PBDD/F | Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane |
| PBDPE | Polybromierte Diphenylether |
| PBP | Polybromierte Phenole |
| PBT | Polybutylenterephthalat |
| PC | Polycarbonat |
| PCB | Polychlorbiphenyl |
| PCP | Pentachlorphenol |
| Pe | Penta |
| PE | Polyethylen |
| PE 68 | TBBP-A- <i>bis</i> -(2,3-dibompropylether) |
| Ph-Harz | Phenolharz |
| PP | Polypropylen |
| PS | Polystyrol |
| PU | Polyurethan |
| PXDD/F | Polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane |
| r | Korrelationskoeffizient |
| R_f | Retentionsfaktor (Quotient aus der Entfernung der Substanzzone und der Fließmittelfront von der Startlinie) |
| TBBP-A | Tetrabrombisphenol-A |
| TBBP-S | Tetrabrombisphenol-S |
| Te | Tetra |
| UL | Underwriters' Laboratories |

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Kunststoffe sind im täglichen Leben allgegenwärtig und ein integraler Bestandteil unserer industrialisierten Zivilisation. Historisch gesehen lieferte ihre Entwicklung einen entscheidenden Beitrag zum heutigen hohen Lebensstandard. Kunststoffe werden aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften in den verschiedensten Bereichen eingesetzt und durch Variation der Produkteigenschaften auf das jeweilige Einsatzgebiet abgestimmt. Viele dieser Einsatzgebiete verlangen die Einhaltung bestimmter Anforderungen in bezug auf das Brandverhalten. Die im Elektro- und Elektronikbereich reglementierten Anforderungen erfordern flammenhemmende Zusätze, damit die internationalen Standards wie UL 94 und IEC 65 eingehalten werden (Troitzsch 1997).

Der Elektro- und Elektronikbereich verbraucht 83 % aller flammgeschützten Kunststoffe (Nickel 1995). Am Ende des Lebenszyklus der Elektrogeräte steht ein Konglomerat verschiedenster Stoffe zur Entsorgung an, bei dessen Verwertung die Frage nach der Umweltrelevanz und der Gesundheitsgefährdung durch die in den Geräten enthaltenen Stoffe und Materialien in den Mittelpunkt rückt (Lohs 1994). Für Kunststoffe existieren mit der stofflichen oder energetischen Verwertung verschiedene Ansätze zum Recycling (Käufer u. Quast 1997, Vehlow u. Mark 1997). Für das angestrebte werkstoffliche Recycling sind die in den Kunststoffen enthaltenen Flammschutzmittel entscheidend (Meyer 1993).

Unter den Flammschutzmitteln besitzen bromorganische Verbindungen einen bedeutenden Marktanteil. In Europa werden pro Jahr 64.000 t bromorganische Flammschutzmittel verarbeitet (Rieß 1999). Durch die potentielle Bildung der polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane bei der Wiederverwertung oder im Brandfall sind diese Verbindungen von besonderer ökotoxikologischer Relevanz. Da das PBDD/F-Bildungspotential stark von der chemischen Struktur determiniert wird, empfiehlt sich für das werkstoffliche Recycling ein differenziertes Vorgehen. Einschränkungen gelten demzufolge nur, sofern auch tatsächlich halogenhaltiger Flammschutz vorliegt. Bei Kunststoffen mit halogenhaltigen

Flammschutzmitteln, aber ohne polybromierte Diphenylether (PBDPE) und/oder polybromierte Biphenyle (PBB), ist die Rückführung im Werkstoffkreislauf (closed loop) vorgesehen, wohingegen Kunststoffe, die mit PBDPE und/oder PBB flammgeschützt wurden, vom werkstofflichen Recycling gänzlich ausgeschlossen werden (AK „Elektronikschrott“ der Niedersächsischen Landesregierung 1998).

Diese Empfehlung deckt sich hinsichtlich der PBDPE und PBB mit dem wissenschaftlichen Erkenntnisstand. Denn als klassische Precursor von polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PBDD/F) entstehen diese unter ungünstigen Bedingungen bei thermischer Belastung nahezu quantitativ (Lenoir u. Kampke-Thiel 1994). Durch wissenschaftliche Arbeiten zu klären ist jedoch der Einfluß von additivem und polymeren TBBP-A und die Bedeutung unterschiedlicher polymerer Werkstoffe auf die thermische PBDD/F-Bildung. Hierzu können Thermolysen in Verbrennungsapparaturen im Labormaßstab dienen, deren Einsatz für vergleichende Aussagen bei FSM und flammgeschützten Kunststoffen üblich ist (Hutzinger et al. 1989, Thies et al. 1990, Sklorz 1998).

1.2 Zielsetzung und Untersuchungsumfang

Der Rahmen der vorliegenden Arbeit umspannt mit analytischen Aspekten von bromorganischen Flammschutzmitteln (FSM) sowie der thermischen PBDD/F-Bildung die zwei wesentlichen Themenkreise in der Diskussion um bromorganische Flammschutzmittel und flammgeschützte Kunststoffe.

Der erste Abschnitt verdeutlicht am Beispiel einer nicht näher beschriebenen, additiven FSM-Komponente in der thermoplastischen Rückwand eines Fernsehers Probleme der Identifizierung von FSM mit der üblichen instrumentellen Analytik (Rieß 1999) mit spektroskopischen (MS, IR) und gekoppelten Methoden (Py-GC/MS, GC/MS, HPLC/UV) in Polymeren. In Kombination mit der Isolierung des FSM sollen die Vor- und Nachteile der spektroskopischen Methoden (MS, NMR, UV/Vis, IR) und gekoppelten Methoden (HPLC/UV, HPLC/MS, GC/MS) zur Charakterisierung von TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) geschildert werden.

Ergänzend wird versucht, die Dünnschichtchromatographie, eine der schnellsten und kostengünstigsten Methoden der Additivanalytik, als Alternative zur Pyrolyse-GC/MS zu einem Screeningverfahren auf bromorganische FSM weiterzuentwickeln. Bei der qualitativen Bestimmungsmethode werden 16 verschiedene bromorganische FSM auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber fünf halogenspezifischen und vier unspezifischen Reagenzien berücksichtigt sowie deren hR_f -Werte auf konditionierten Kieselgelplatten in sechs Fließmitteln bestimmt.

Im zweiten Abschnitt sollen durch die Thermolysen von TBBP-A und strukturverwandten Verbindungen, flammgeschützten Kunststoffen sowie Polyethylen, Polystyrol, Epoxidharz und Phenolharz in einem Röhrenofen bei 600 °C folgende Fragen geklärt werden:

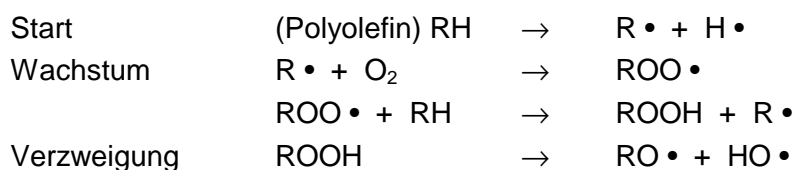
1. Welchen Einfluß besitzt das Molekülzentrum und die Peripherie auf die PBDD/F-Bildung bei TBBP-A, TBBP-A-*bis*-(2,3-dibrompropylether), TBBP-S und TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether)? Inwiefern wirkt sich Antimontrioxid, bzw. Polymermatrix auf die PBDD/F-Bildung von TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) aus? (6 Thermolysen)
2. Welcher Unterschied in der PBDD/F-Bildung besteht zwischen additivem und polymer gebundenem TBBP-A? (5 Thermolysen)
3. Welches PBDD/F-Bildungspotential besitzen die polymeren Werkstoffe Polyethylen, Polystyrol, Epoxidharz und Phenolharz aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Struktur? (4 Thermolysen)

Zur Klärung dieser drei Fragen werden die Gehalte an polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, polybromierten Phenolen und Benzolen in den Kondensaten bestimmt und interpretiert. Über die Homologen- und Isomerenverteilung der PBDD/F sowie der Precursoren werden zusätzlich Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Mechanismen der PBDD/F-Bildung gezogen.

2 Flammschutzmittel – Analytik und Dioxinbildung

2.1 Grundlagen des Brandes – FSM, Wirkung und Bedeutung

Verbrennungsprozesse von Kunststoffen sind komplexe Vorgänge, die über die Erwärmung, Zersetzung und Zündung des Polymers eingeleitet werden. Anstatt zu Verdampfen zersetzen sich Kunststoffe infolge ihres hohen Molekulargewichtes bei genügender Energiezufuhr und dem Überschreiten entsprechender Aktivierungsenergien. Da die Bindungsenergien der einzelnen Atombindungen zwischen 200 bis 400 kJ/mol liegen, ist die Zersetzung endotherm. Ausgelöst durch Sauerstoff oder andere oxidierende Substanzen erfolgt der Zersetzungsprozeß über die Bildung reaktiver Radikale ($\text{H} \bullet$, $\text{HO} \bullet$) aus Kettenreaktionen (Reaktionsschema 1), die je nach Konstitution des Polymers zum Abbau zu gasförmigen Zersetzungsprodukten wie gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und kohleartigen Rückständen führen.



Reaktionsschema 1: Thermische Oxidation von Polyolefinen unter Bildung von reaktiven Radikalen (Troitzsch 1981)

Die durch Pyrolyse entstandenen, brennbaren Gase mischen sich mit dem Sauerstoff der Luft und können beim Erreichen der Entflammungstemperatur (FIT: Flash-ignition temperature) durch eine Fremdflamme zum Brennen gebracht werden oder entzünden sich eigenständig beim Überschreiten der Entzündungstemperatur (SIT: Self-ignition temperature). Die Zündung hängt wiederum von Variablen wie Sauerstoffangebot, Temperatur und den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kunststoffs ab. Die Umsetzung der brennbaren Gase mit Sauerstoff ist stark exotherm und fördert durch thermische Rückstrahlung die weitere Zersetzung des Polymers. Von besonderer Bedeutung bei den Verbrennungsprozessen sind energiereiche Wasserstoff- und Hydroxylradikale, die die Oxidation des Brennmaterials beschleunigen.

Gemäß der International Organisation for Standardisation (ISO) werden Brände im Wesentlichen durch die Parameter Sauerstoffkonzentration, Verhältnis Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid (CO_2/CO) und Temperatur klassifiziert und zu drei Brandtypen mit verschiedenen Varianten zusammengefaßt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Klassifizierung von Bränden nach ISO/TR 9122-1 (Sklorz 1998)

| Brandtyp | Subtyp | O ₂ -Konzentration in Vol.-% | CO ₂ /CO-Verhältnis | Temperatur [°C] |
|---|----------------------------|---|--------------------------------|-----------------|
| 1 Zersetzung ohne Flammenentwicklung | a) Glimmbrand | 21 | k.A. | < 100 |
| | b) Oxidative Zersetzung | 5 - 21 | k.A. | < 500 |
| | c) Pyrolytische Zersetzung | < 5 | k.A. | < 1.000 |
| 2 Entstehungsbrände mit ersten Flammenerscheinungen | | 10 - 15 | 100 - 200 | 400 - 600 |
| 3 Vollentwickelte Brände | a) Schwelbrand | 1 - 5 | < 10 | 600 - 900 |
| | b) oxidativer Abbrand | 5 - 10 | < 100 | 600 - 1.200 |

Flammschutzmittel (FSM) sollen den Verbrennungsprozeß hemmen und im günstigsten Fall unterbinden. Dazu werden sie aufgrund ihrer Beschaffenheit physikalisch und/oder chemisch in der Fest-, Flüssig- oder Gasphase wirksam und greifen während einer bestimmten Phase in den Prozeß ein. Zu den physikalischen Wirkungen zählen beispielsweise das Kühlen durch endotherme Prozesse oder das Ausbilden einer Schutzschicht, die die kondensierte, brennbare Phase von der Gasphase abschirmt und den Zutritt von Sauerstoff behindert. Die wichtigsten chemischen Vorgänge zur Störung des Verbrennungsprozesses sind Reaktionen in der Gasphase, bei denen der Radikalmechanismus der Verbrennung direkt beeinflußt wird, sowie Reaktionen in der festen Phase wie das Beschleunigen der Polymerzersetzung, wodurch das Polymer stärker zerfließt und der Kontakt zur Flamme abbrechen kann. Insgesamt sind die Möglichkeiten der FSM auf Verbrennungsprozesse einzuwirken komplex, da viele Einzelvorgänge gleichzeitig ablaufen. Zudem beeinflussen Interaktionen mit dem Kunststoff die Wirkmechanismen, so daß es schwierig ist, endgültige Aussagen zu treffen.

Die Funktionsweise von bromorganischen Flammenschutzmitteln nach dem Radikalfängermechanismus wird durch Reaktionsschema 2 dargestellt. Demnach beruht die Wirkung auf der Freisetzung von Bromradikalen (1), die sich mit Kohlenwasserstoffen zu Bromwasserstoff umsetzen (2). Bromwasserstoff reagiert seinerseits mit den wesentlichen Flammenradikalen (3,4,5) und substituiert diese durch die weniger reaktiven Bromradikale. Folglich werden reaktive Radikale dem Radikalkettenmechanismus in der Gasphase entzogen. Die Energiefreisetzung wird reduziert und so im Idealfall der Verbrennungsprozeß gestoppt. Andere mögliche Ursachen der Wirkung bromorganischer FSM sind physikalische Effekte oder Reaktionen in der kondensierten Phase (Troitzsch 1981).



Reaktionsschema 2: Interaktion von Bromwasserstoff mit Flammenradikalen - „radical trap“-Theorie (Green 1996)

Da die Effektivität von Organobromverbindungen entscheidend von der Freisetzung der Bromradikale abhängt, sind die aliphatischen mit den thermisch instabileren CBr-Bindungen im Vergleich zu aromatischen Verbindungen effektivere Flammenschutzmittel. Dies impliziert jedoch gleichzeitig, daß die Bedingungen des Verarbeitungsprozeß der Kunststoffe die Einsatzmöglichkeiten der FSM limitieren können. Höhere Verarbeitungstemperaturen der Kunststoffe führen zur Verwendung von aromatischen Verbindungen (Green 1996).

Bromorganische FSM werden fast ausschließlich in Kombination mit Antimonverbindungen wie Sb₂O₃, Sb₂O₅ und NaSbO₃ eingesetzt. Synergieeffekte optimieren die flammenhemmende Wirkung und lassen eine Reduktion der eingesetzten Menge an FSM zu. Angenommen wird, daß die Antimonverbindungen dabei sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase wirken (Touval 1996). In der kondensierten Phase wird die Ausbildung einer kohleartigen Schutzschicht

begünstigt, die die Freisetzung gasförmiger Zersetzungsprodukte mindert. Dagegen behindern entstehende, dichte SbBr_3 Dämpfe in der Gasphase den Zutritt von weiterem Sauerstoff, reduzieren die Konzentration der Reaktanden und erhöhen nach Zersetzung einerseits den Bromanteil in der Flammenregion und katalysieren andererseits die Rekombination von Wasserstoff-, Hydroxyl- und Sauerstoffradikalen (Reaktionsschema 2).

Marktsituation der Flammschutzmittel

Die wirtschaftlich bedeutsamen Produktgruppen der Flammschutzmittel sind anorganische Verbindungen wie Aluminiumhydroxid und Chemikalien auf Phosphor- sowie auf Halogenbasis. Die derzeitige Marktzusammensetzung in den Vereinigten Staaten von Amerika ist in Tabelle 2 aufgeführt. Wie in Europa besitzen die anorganischen Flammschutzmittel mengenmäßig den größten Anteil. Insgesamt wurden in Europa 1996 291.000 t flammenhemmende Chemikalien im Wert von über 1 Mrd. DM produziert (Marktanalyse Frost & Sullivan 1997).

Tabelle 2: Der Flammschutzmittelmarkt in den Vereinigten Staaten von Amerika 1994/1999 (Green 1998)

| | 1994 [t] | 1999 [t] | AAGR [%] |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Aluminiumhydroxid | 118.000 | 143.000 | 4 |
| Antimontrioxid | 24.000 | 27.000 | 3 |
| Chemikalien auf Halogenbasis | | | |
| Bromorganika | 46.000 | 64.000 | 7 |
| Chlororganika | 47.000 | 54.000 | 3 |
| Chemikalien auf Phosphorbasis | 29.000 | 39.000 | 6 |
| Magnesiumhydroxid | 4.500 | 5.400 | 4 |
| andere (B, Mo, N) | 4.500 | 5.400 | 4 |
| Summe | 272.000 | 338.000 | 4 |

AAGR: Average Annual Growth

2.2 Analytik von Flammschutzmitteln (FSM)

Sofern der Kunststoff nicht wie PVC selber halogeniert ist, weist der qualitative Nachweis von Antimon, Phosphor und Halogen (Cl, Br) auf einen Einsatz von Flammschutzmitteln (FSM) hin. Hierbei werden aber keine Informationen über die eingesetzte Verbindung erhalten, folglich setzen analytische Verfahren auf die Isolierung nach Extraktion und Umfällung. Da dabei die chemische Struktur der FSM und der Umgebungsmatrix von Bedeutung sind, gibt es keine universelle Methode, FSM chemisch-analytisch zu charakterisieren. Je nach Struktur und Einbindung in die Polymermatrix wird zwischen additiven, reaktiven sowie oligo- und polymeren FSM unterschieden (Abbildung 1).

| | | |
|------------------------------|--|--|
| additiv | | <p>Polybromodiphenylether (PBDPE)</p> <p>Hexabromocyclododecan</p> <p>Bis(tribromphenoxy)ethan</p> |
| additiv oder reaktiv | | <p>Tetrabrombisphenol-A (TBBP-A)</p> |
| reaktiv | | <p>Tribromallylphenylether</p> <p>Dibromstyrol</p> <p>Tetrabromphthalsäureanhydrid</p> |
| polymer oder oligomer | | <p>Polydibromphenylenoxid</p> <p>Polydibromstyrol</p> <p>TBBP-A-Carbonatoligomer</p> |

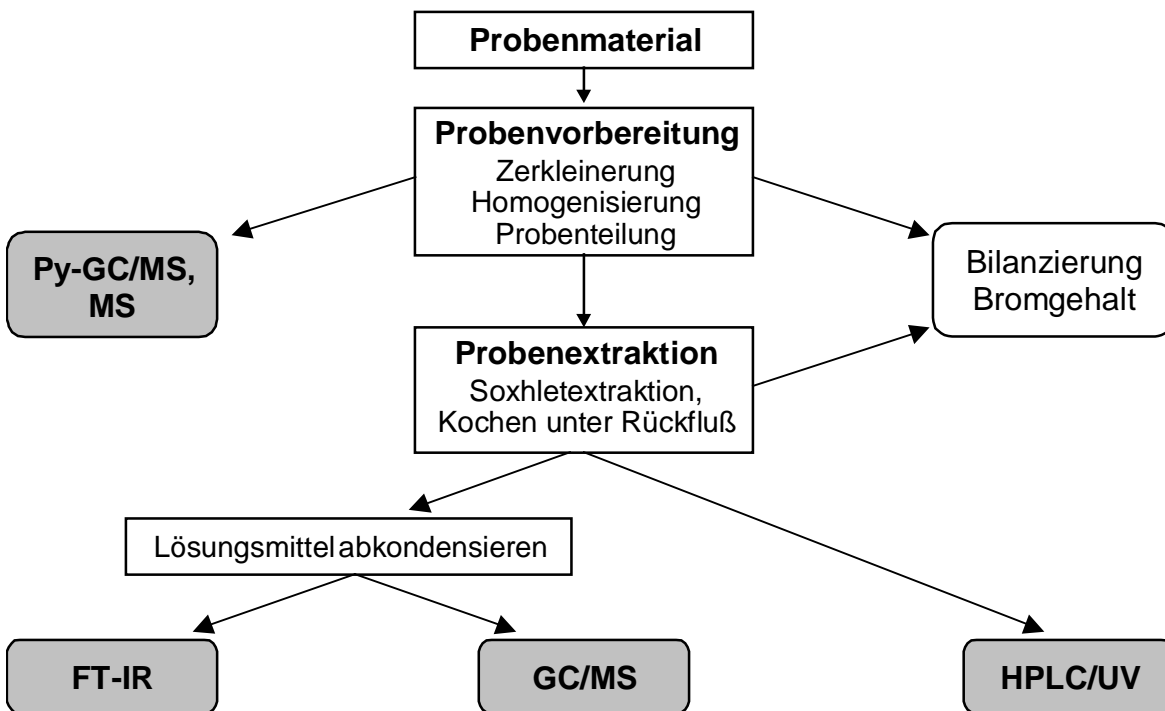
Abbildung 1: Typen bromorganischer Flammschutzmittel für die flammenhemmende Ausrüstung von Thermoplasten und Duromeren

Das Extrahieren des FSM aus dem Kunststoff entspricht einer Fest-Flüssig-Extraktion, sofern das Polymer sich nicht vollständig im Extraktionsmittel löst. Abbildung 2 zeigt die Vorgehensweise bei thermoplastischen und duromeren Werkstoffen. Da das FSM in das Extraktionsmittel diffundiert, hängt die Extraktionseffektivität von den Parametern Extraktionszeit, Korngröße und Lösungsmittel ab. Nur bei Kenntnis des Polymers und additivem Flammschutz lassen sich bei Anpassung des Lösungsmittels die Komponenten nahezu quantitativ extrahieren. Unbekannte Kunststoffe oder Kunststoffmischungen sind problematisch und auch reaktive oder polymere FSM lassen sich nur bedingt extrahieren (Miekisch 1996). Lösungsmittel extrahieren bei reaktiven FSM vorwiegend lösliche Monomere und Oligomere aus der Matrix. Als Kontrolle der Vollständigkeit der Extraktion wird zwischen dem Bromgehalt in dem Kunststoff und dem Extrakt oder dem extrahierten Kunststoff bilanziert.

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Duroplaste (EP-, Ph-Harze) Soxhletextraktion mit Heptan sowie Heptan/Aceton (2:1) für polare und unpolare Additive, ggf. unreaktierte Monomerbestandteile • Thermoplaste <ul style="list-style-type: none"> unbekannter KS Soxhletextraktion mit Heptan, Heptan/Aceton (2:1) oder Toluol bekannter KS Auflösen des KS in einem geeigneten Lösungsmittel und Ausfällen der Polymerbestandteile mit einem Nichtlösungsmittel (Präzipitat). |
|--|

Abbildung 2: Probenextraktion der Duroplaste und Thermoplaste

Zur Identifizierung der FSM werden die in Abbildung 3 dargestellten analytischen Methoden vorgeschlagen (Miekisch 1996). Hierbei kommen sowohl rein spektroskopische als auch gekoppelt chromatographisch-spektroskopische Methoden zum Einsatz. Erschwerend für die Identifikation mit spektroskopischen Methoden ist, daß die Extrakte ihrerseits Stoffgemische darstellen. Dagegen unterliegen GC/MS und HPLC/UV methodenspezifischen Limitationen, so daß beispielsweise keine reaktiv eingebundenen oder polymeren FSM zu erfassen sind. Einen Ausweg bietet die Pyrolyse-GC/MS über die Identifikation charakteristischer Bruchstücke. Da viele FSM gleiche oder dieselben Strukturelemente aufweisen, erfordert dies bei der Spektreninterpretation erhebliche Erfahrung.



**Abbildung 3: Probenvorbereitung und analytische Methoden zur Flamm-
schutzmittelcharakterisierung (Miekisch 1996)**

Sofern das Flammenschutzmittel extrahierbar und nicht reaktiv in den Kunststoff eingebunden ist, bietet sich eine Alternative an. Mittels Dünnschichtchromatographie (DC) wird die Substanz anhand der Retentionsfaktoren (R_f -Werte) identifiziert und über geeignete Summenparameter wie den Bromgehalt quantifiziert. Zur sicheren qualitativen Identifizierung der aus den DC-Trennungen isolierten Substanzen schließt sich die Infrarotspektroskopie an (Schindlbauer u. Dokuzovic 1975). IR-Spektren einiger handelsüblicher Flammenschutzmittel finden sich in Handbüchern zur Polymeranalyse (Hummel u. Scholl 1981). Als schnelles Screeningverfahren auf einige FSM in Styropor wie HBCD, PBDPE und OcBB wird dies auch eingesetzt (Zitko 1993). Das Verfahren ist jedoch dadurch limitiert, daß nur wenige, unter standardisierten Bedingungen ermittelte R_f -Werte vorliegen.

2.3 Thermische Bildung von PBDD/F

Im engen Zusammenhang mit der Nutzung von bromorganischen Flammschutzmitteln zur Erfüllung gesetzlicher Auflagen zum Brandschutz (Troitzsch 1997) steht die Bildung der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane bei thermischer Belastung der flammgeschützten Kunststoffe.

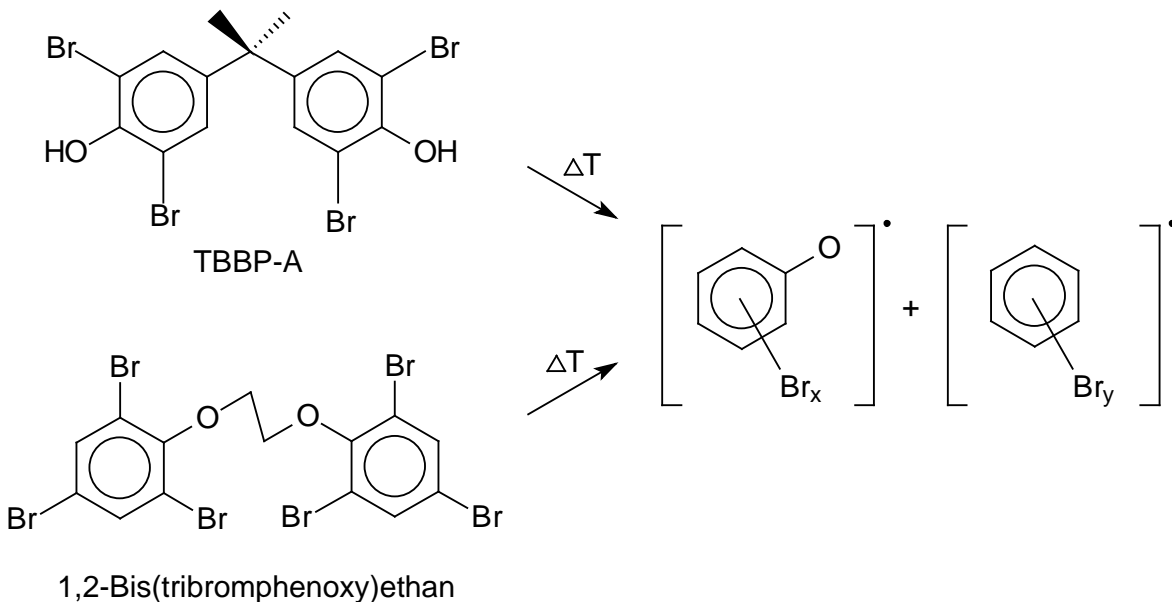
Prinzipiell gibt es drei Ansätze, die Befunde an PXDD/F in thermisch belasteten Proben erklären (Ballschmiter u. Bacher 1996):

1. PXDD/F werden in Niedertemperaturprozessen ($T < 300\text{ °C}$) gebildet und gelangen oder liegen bereits in dem Brandgut vor. Aufgrund ihrer hohen Stabilität finden sie sich nach der thermischen Belastung noch in den Verbrennungsprodukten (Abgas, Asche) wieder.
2. PXDD/F entstehen in der direkten thermischen Umsetzung von Vorläufersubstanzen („Precursor“-Theorie), insbesondere von halogenierten Phenolen, Benzolen, Biphenylen und Diphenylethern, die im ursprünglichen Brenngut vorhanden waren. Diese *in-situ* Synthese erfolgt dabei u.a. durch Kondensationsreaktionen unter Einbeziehung freier Radikale, Cyclisierungen sowie Halogenierungs- und Dehalogenierungsreaktionen.
3. PXDD/F entstehen in der *de novo*- oder Pyrosynthese, durch sukzessiven Aufbau aus den zugehörigen Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor und/oder Brom im Rahmen der Aren-Chemie der unvollständigen Verbrennung organischer Verbindungen. Sie stellen gleichwohl nur eine der vielen möglichen Endprodukte aus den Gruppen der Arene und Oxaarene dar.

Bei den Thermolysen der bromorganischen Verbindungen, der Kunststoffe mit Flammschutzmitteln sowie der Kunststoffe mit eingespeistem Bromwasserstoff bestehen daher bereits unterschiedliche Möglichkeiten einer PBDD/F-Bildung.

Keine der eingesetzten bromorganischen Verbindungen entspricht einem typischen Precursor für PBDD/F, jedoch können geeignete Vorläufersubstanzen wie Bromphenole bei der thermischen Zersetzung der Verbindungen freigesetzt werden. Von Verbindungen mit bromierten Phenol- oder Phenoxygruppen in der chemischen Struktur wie TBBP-A und 1,2-Bis(tribromphenoxy)ethan wird ange-

nommen, daß sie im Brandfall Bromphenoxy- und Bromphenylradikale freisetzen (Reaktionsschema 3), die in Kondensations- und Rekombinationsreaktionen miteinander reagieren und PBDD/F bilden (Dumler 1989a, Luijk u. Govers 1992).

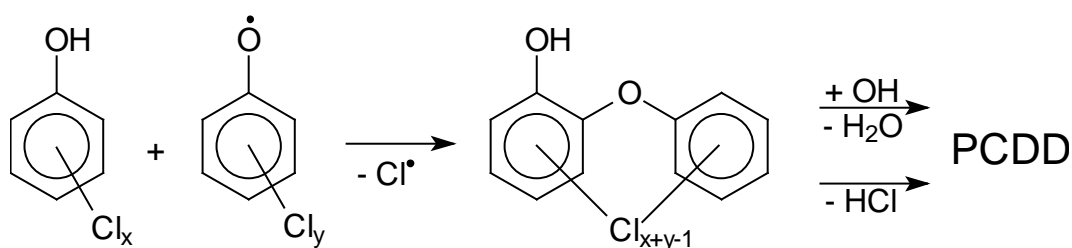


Reaktionsschema 3: Freisetzung von Bromphenoxy- und Bromphenylradikalen aus bromorganischen Flammschutzmitteln (Dumler 1989a)

Bei der thermischen Belastung der additivfreien Kunststoffe liegen weder relevante Precursoren vor, noch können diese freigesetzt werden. Polymerspezifisch können jedoch bei der thermischen Zersetzung aromatische oder phenolische Fragmente freigesetzt werden, die bei Bromierung die entsprechenden Precursoren liefern. Parallel dazu besteht die Option, aus reaktiven C_2/C_4 -Alken- und Alkinradikalen in komplexen Reaktionsfolgen im Rahmen der *de novo* Synthese PBDD/F zu bilden.

Bei den für die vorliegende Arbeit durchgeführten Thermolysen mit den Mischungen aus PE und Epoxidharz ist TBBP-A additiv oder reaktiv gebunden. Dadurch können alle aufgeführten Varianten einander ergänzend oder zueinander konkurrierend zu einer PBDD/F-Bildung führen.

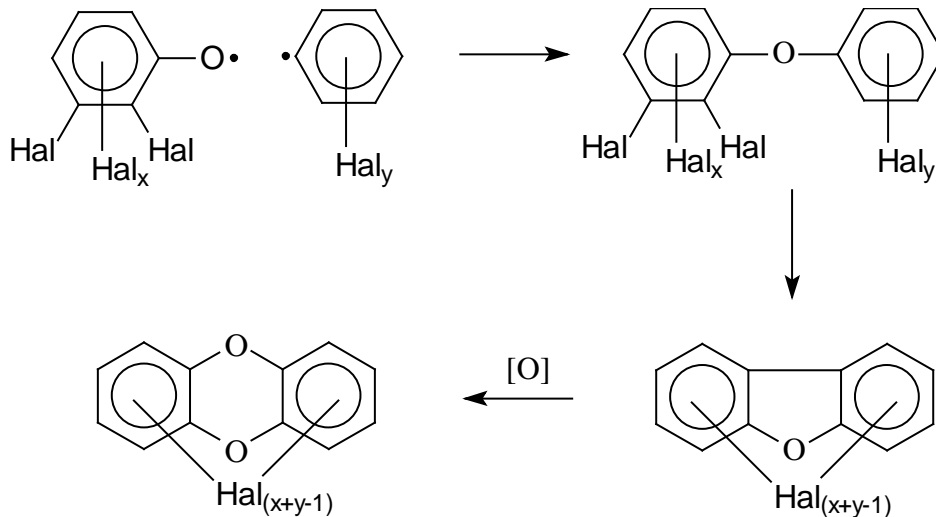
Von besonderer Bedeutung für die PBDD/F-Bildung sind somit bei den Thermolysen bromierte Benzole und Bromphenole. Daß den bei Verbrennungsprozessen primär entstehenden polyhalogenierten Benzolen und Phenolen eine zentrale Bedeutung für den Ablauf des Reaktionsgeschehens zukommt, ist aus thermischen Bildungsreaktionen der PCDD/F bekannt (Ballschmiter u. Bacher 1996). Die in Modellrechnungen ermittelten Umsätze von Phenolen zu PCDD sind jedoch erheblich niedriger als die, die in Gasphasenreaktoren festzustellen sind. Infolge der Diskrepanz theoretischer und experimenteller Ergebnisse werden Kombinationen unterschiedlicher homogener und/oder heterogener Reaktionen diskutiert (Kanters u. Louw 1996, Huang u. Buekens 1999, Altwicker et al. 1990). Reaktionsschema 4 führt zwei Reaktionsfolgen zur Bildung von PCDD in einer homogenen Gasphasenreaktion auf.



Reaktionsschema 4: Bildung von PCDD aus polychloriertem Phenol und Phenoxyradikalen in einer homogenen Gasphasenreaktion nach dem Shaub-Tsang Mechanismus (Huang u. Buekens 1999)

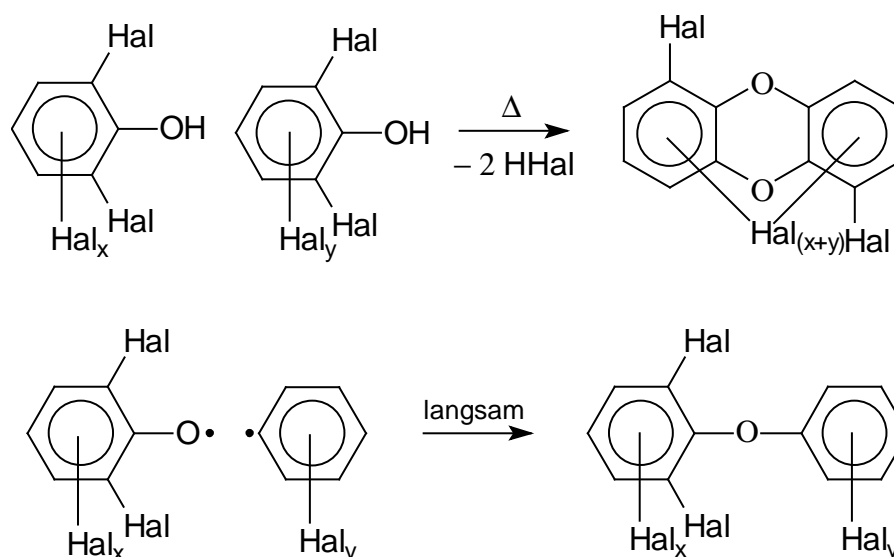
Trotz einer Vielzahl potentieller Reaktionsfolgen zeigen Pyrolyseexperimente bei PCDD charakteristische Isomerenverteilungen, die abhängig vom Substitutionsmuster der eingesetzten Chlorphenole den realen Isomerenverteilungen in Proben aus thermischen Prozessen entsprechen (Ballschmiter u. Bacher 1996). Maßgebliches Kriterium für die zwei bevorzugten Reaktionswege, die auch für die PBDD Bildung relevant sind, ist die Substitution in 6-Position. Ist diese nicht substituiert, kommt es nach dem 2,3-Halogenphenol-Typ (Reaktionsschema 5) zu einer weitgehenden Gleichverteilung der einzelnen Kongenere innerhalb der Homologen Gruppen der PXDD, in denen 2,3,7,8-substituierte PXDD in charakteristisch hohen

Mengen auftreten (Abbildung 4, oben). Das resultierende Isomerenmuster gilt als typisch für Verteilungen bei Flugaschen, die bei Verbrennungsprozessen bei relativ niedrigen Temperaturen entstanden sind.



Reaktionsschema 5: Thermische Bildung von PXDD nach dem 2,3-Halogenphenol-Typ (Ballschmiter u. Bacher 1996)

Im Unterschied dazu reagieren Halogenphenole mit substituierter 6-Position nach dem 2,6-Halogenphenol-Typ (Reaktionsschema 6) zu einem von wenigen Hauptkomponenten geprägten Muster der PXDD (Abbildung 4, unten). Die Bildung von PXDD über die polyhalogenierten Diphenylethern (PXDPE) ist infolge der sterischen Hinderung der resultierenden Strukturen nicht favorisiert. Das entsprechende Isomerenmuster gilt für Hochtemperatur-Verbrennungsprozesse als typisch und tritt demzufolge häufig in automobilverkehrsnahen Proben auf.



Reaktionsschema 6: Thermische Bildung von PXDD nach dem 2,6-Halogenphenol-Typ

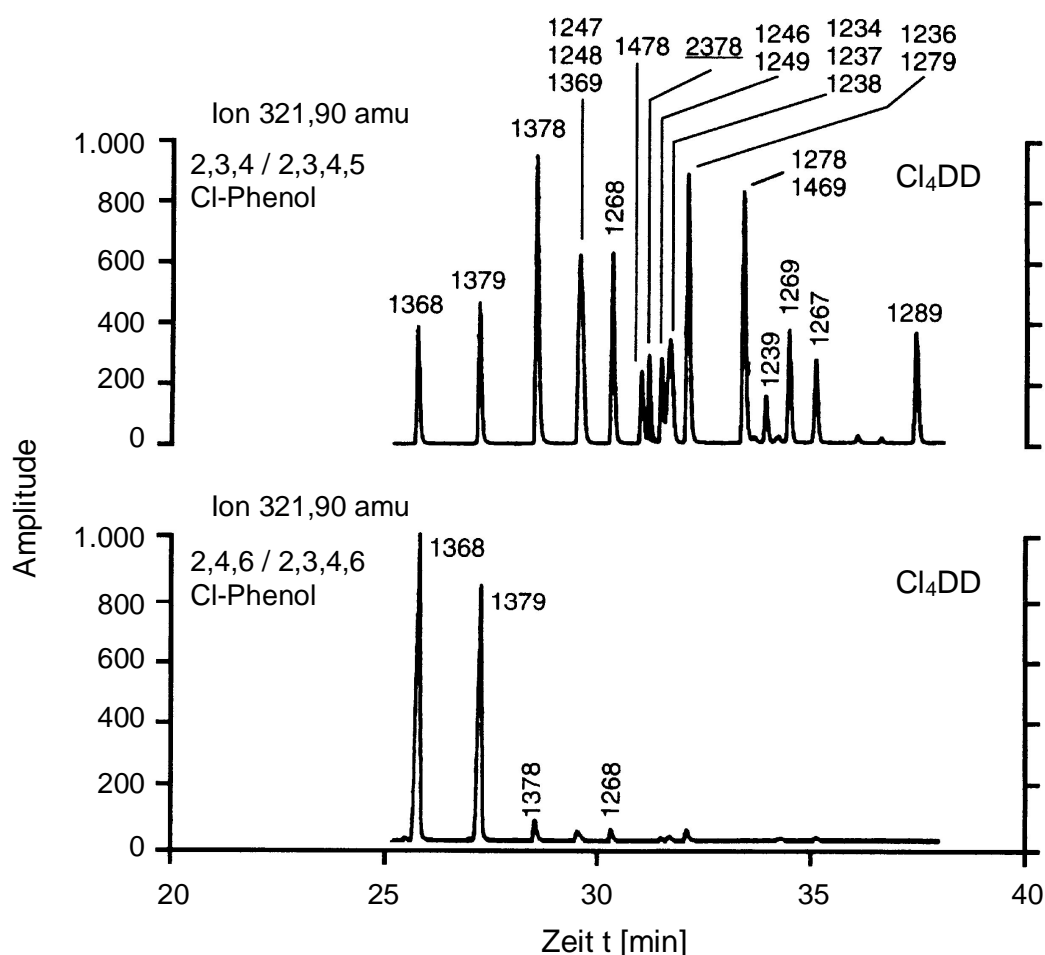


Abbildung 4: HRGC/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspuren der TeCDD nach thermischer Belastung von Chlorphenolen. Oben: „2,3-Typ“-Muster; unten „2,6-Typ“-Muster der TeCDD (Ballschmiter u. Bacher 1996)

Eine statistische Auswertung von PCDD Kongenerenverteilungen zeigt, daß die beiden aufgeführten Reaktionstypen nahezu alle PCDD Isomerenverteilungen in Proben aus thermischen Prozessen erklären. Der „2,6-Typ“ stellt hierbei im Vergleich zum „2,3-Typ“ den dominierenden Reaktionsweg dar. Nur 2 bis 13 % der untersuchten Verteilungen basieren auf dem „2,3-Typ“ (Wehrmeier et al. 1998).

Demgegenüber zeigen die Isomerenmuster der PCDF aus thermischen Prozessen eine geringere Variabilität. Allgemein wird bei dieser Substanzgruppe eine hohe Anzahl an Isomeren in den einzelnen Homologengruppen angetroffen. Lediglich 1,9-substituierte Kongenere sind aufgrund sterischer Effekte und geringerer thermischer Stabilität seltener vertreten (Ballschmiter u. Bacher 1996).

2.3.1 PBDD/F-Bildung aus TBBP-A und seinen Derivaten

TBBP-A bildet bei thermischer Belastung in einem Temperaturintervall von 600-800 °C vorwiegend mono- bis tribromierte Dioxine und Furane neben höher bromierten Kongeneren. Die Konzentrationen reichen von 3 bis 80 mg/kg in Pyrolysaten von TBBP-A mit Kunststoffen und von 390 bis 1.800 mg/kg im Pyrolysat von reinem TBBP-A (Thoma et al. 1986, Thies et al. 1990, Dumler et al. 1989). Es gibt Hinweise darauf, daß bei TBBP-A in Epoxidharzen zwei Bildungsmaxima für PBDD bei 400 und 700 °C existieren, wenngleich grundsätzlich mehr PBDF gebildet werden (Dumler 1989). Über das Verhalten der Derivate des TBBP-A ist wenig bekannt. Die bisherigen Ergebnisse deuten allerdings auf ein im Vergleich zu TBBP-A ähnliches Potential zur PBDD/F-Bildung hin.

2.3.2 Methodik der Thermolysen

Zur Untersuchung von Verbrennungsprozessen existieren eine Reihe von Verfahren. Die Untersuchungen reichen von Verbrennungs- und Pyrolyseexperimenten mit Einwaagen im µg-, mg- und g-Bereich (Luijk et al. 1991, Merz et al. 1986, Sistovaris et al. 1989, Hauk 1994) bis hin zu Versuchen in Brandkammern, in denen Stoffe oder Stoffgemische in handelsüblichen Verpackungen unter Berücksichtigung realer Lageranordnungen und Ventilationsbedingungen verbrannt werden (Hagen 1987). Die Bestimmung des thermischen Verhaltens der bromorgani-

schen Flammschutzmittel oder flammgeschützter Kunststoffe erfolgt in Verbrennungsapparaturen im Labormaßstab. Die wichtigsten Vertreter werden im Folgenden kurz vorgestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Apparatur wird in Abschnitt 4.2 vorgestellt.

Verbrennungsapparatur nach DIN 53436

Die Verbrennungsmethode nach DIN 53436 wurde entwickelt, um feste und flüssige Stoffe unter definierten Bedingungen im Luftstrom thermisch zu zersetzen (DIN 53436 Teil 1) und die kontinuierlich erzeugten Verbrennungsprodukte toxikologisch untersuchen zu können (DIN 53436 Teile 2 und 3).

Die DIN-Verbrennungsapparatur besteht aus einem 100 mm langen Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 36 mm, in das auf Quarzschiffchen Brandgut in Mengen von 3,6 bis 7,2 g gleichmäßig verteilt eingebracht wird. Bei variablem Luftdurchsatz wird ein temperierter, beweglicher Ringofen (Länge: 150 mm) mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min über das Verbrennungsschiffchen gefahren (Abbildung 5).

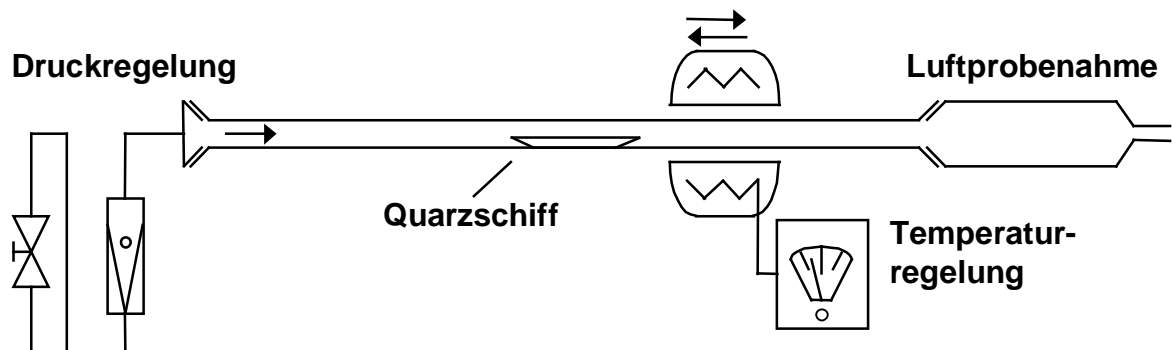


Abbildung 5: Verbrennungsapparatur in Anlehnung an DIN 53436 (Dumler 1989)

BIS-Verbrennungsapparatur

Die in Kooperation der Industrieunternehmen Bayer, ICI und Shell entwickelte Verbrennungsapparatur besteht ebenfalls aus einem waagerechten Rohrofen, analog zur DIN-Apparatur. Im Unterschied dazu besitzt die BIS-Apparatur einen

stationären Ofen, der das Quarzrohr umschließt. Die Proben werden auf Quarzschiffchen in die Mitte des heißen Ringofens eingeführt. Während die Apparatur nach Einführen der Proben schnellstmöglich geschlossen werden muß, kann der Ofen auch verschiebbar gelagert sein und zur thermischen Zersetzung über die Probe gefahren werden (Cyrus 1993).

Laborapparatur des VCI

Vom Verband der chemischen Industrie wurde eine Apparatur mit einem Ofen senkrechter Bauart entwickelt, in dem sich das Quarzrohr befindet. Der Einwurf der Probe (20 bis 50 mg) erfolgt über eine Schleuse am Kopf des Reaktionsofens, ohne die Apparatur zu öffnen und den Luftstrom zu unterbrechen. Die Probe fällt auf halber Höhe des Rohres auf eine Fritte und verbrennt. Die Verbrennungsgase werden in der heißen Zone des unteren Rohres noch einmal umgeleitet, ehe sie den Ofen verlassen und in den Adsorptionsbereich gelangen (Merz 1986).

Weitere off-line und on-line Verfahren

Neben den aufgeführten Verbrennungsapparaturen existieren eine Reihe weiterer Verfahren zur Ermittlung des thermischen Verhaltens bromorganischer Flammschutzmittel und flammgeschützter Polymere. Im Bereich der off-line Methodik reicht die experimentelle Gestaltung vom Einschmelzen des Materials in Glasampullen (Dumler 1989), über Mikropyrolysen in Quarzvials (Buser 1986) und das Einbringen in kleinere Quarzrohre (Luijk u. Govers 1992) bis zur Verbrennung in gelöster Form in einer Butangas/Sauerstoffflamme (Bindra u. Narang 1996).

Im Unterschied zur off-line Methodik werden bei den on-line Methoden die Pyrolyseprodukte direkt analytisch erfaßt. Zu den on-line Methoden zählen u.a. die Pyrolyse-Massenspektrometrie (Luijk et al. 1991), die Simultane Thermische Analyse/Massenspektrometrie STA/MS (Cyrus 1993) sowie verschiedene mit der GC/MS gekoppelte Systeme wie das STDS (System for Thermal Diagnostic Studies, Striebich 1991).

Vergleich der Methoden

In den Laborapparaturen werden primär die Randparameter Temperatur, Sauerstoffgehalt und Ventilation variiert. In einem Temperaturbereich von 300 bis 900 °C werden Thermolysen unter Normaldruck in Schutzgas- (Ar, N₂) oder Luftatmosphäre mit variierbarem N₂/O₂-Verhältnis durchgeführt. Die Gasströme werden über Ventile auf Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 100 bis 6.000 mL/min eingestellt. Je nach Versuchsführung verweilen die Brandgase wenige Sekunden bis einige Minuten in der heißen Zone. Zur chemisch analytischen Charakterisierung der Verbrennungsgase von Flammenschutzmitteln oder flammgeschützten Kunststoffen werden die relevanten Verbrennungsprodukte an Adsorberharz (XAD-2) oder PU-Schaumfiltern adsorbiert bzw. in Toluol absorbiert. Nach der thermischen Belastung wird das Verbrennungs- und Adsorptionsrohr mit dem Adsorbens mit Toluol extrahiert (Hutzinger et al. 1989, VDI-Richtlinie 3499).

Die DIN-Apparatur ist laut ISO/TR 9122-4 (1990) geeignet, sämtliche Brandtypen aus Tabelle 1 (Kapitel 2, S. 5) zu simulieren, insbesondere die vollentwickelten Brände mit genügend Sauerstoffangebot. Die Bedingungen der oxidativen Zersetzung und des oxidativen Abbrands werden gut nachempfunden (Smith-Hansen u. Jørgensen 1994). Im Gegensatz dazu bietet die VCI-Apparatur den Vorteil der einfachen Probenaufgabe über die Probenschleuse. Von Nachteil sind jedoch die geringen Einsatzmengen und die daraus resultierenden relativ hohen Nachweisgrenzen bei den höherbromierten PBDD/F (Dumler et al. 1989).

Bei thermischen Belastungen von Flammenschutzmitteln und flammgeschützten Kunststoffen liefern die DIN- und BIS-Apparatur nahezu identische Ergebnisse hinsichtlich der absolut freigesetzten Mengen an PBDD/F und deren Homologenverteilung. Dies ist für acht Substanzklassen wie z. B. PBDPE, PBP und TBBP-A in Einzelsubstanz oder als Flammenschutzmittelkomponente in Thermoplasten und Duromeren belegt (Hutzinger et al. 1989, Dumler et al. 1989, Thies et al. 1990). Der Unterschied zwischen Aufheizen durch den automatisierten Vorschub des Ringofens und manueller Einführung in die heiße Zone ist bei gleicher Ventilation und eingestrahelter Wärmemenge gering.

3 Charakterisierung der Stoffklassen

3.1 TBBP-A und die strukturverwandten Verbindungen

TBBP-A

Tetrabrombisphenol-A (Abbildung 6) ist im Elektro- und Elektronikbereich neben den PBDPE das bedeutendste bromorganische Flammschutzmittel (FSM) überhaupt (Sellström u. Jansson 1995). Seine Bedeutung erlangte die Verbindung einerseits durch den Bedarf an geeigneten Substitutionsprodukten für die additiv zugesetzten PBDPE und PBB (Troitzsch 1990) und andererseits durch die seit Jahrzehnten verbreitete Verwendung als reaktives Flammschutzmittel in den Basismaterialien der Leiterplatten (Troitzsch 1993). Demzufolge findet man TBBP-A nicht nur in den Pertinax- und Epoxidharzplatten, sondern auch in den Kunststoffen der Halbleiterbauteile, Kondensatoren und Widerstände (Richter et al. 1997) sowie in thermoplastischen Konstruktionsmaterialien wie Styrolpolymeren (Schulz 1997). Der Verbrauch an TBBP-A betrug 1993 weltweit 60.000 Tonnen (OECD 1993). Die physikalisch-chemischen Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

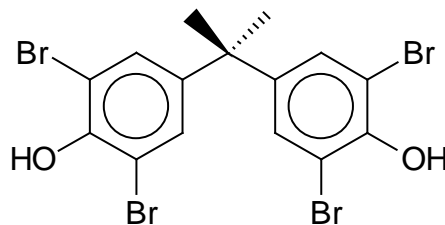


Abbildung 6: Strukturformel von Tetrabrombisphenol-A

Tabelle 3: Physikalisch-chemische Daten von TBBP-A (WHO 1995)

| | |
|------------------------|---|
| Summenformel | $C_{15}H_{12}Br_4O_2$ |
| CAS-Nummer | 79-94-7 |
| Synonym | 4,4'-Isopropyliden-bis-(2,6-dibromphenol) |
| Molmasse | 543,9 g/mol |
| Schmelzpunkt | 181-182 °C |
| Siedepunkt | 316 °C |
| physik. Beschaffenheit | Weißer Kristalle |
| Wasserlöslichkeit | 4,16 mg/L (25 °C) |
| Handelsprodukte | BA-59P (Great Lakes); RB-100, RB-100 ABS (Saytex); FR-1524; Bromdian; Fire Guard 2000 |

PE-68 (Great Lakes)

TBBP-A-*bis*-(2,3-dibrompropylether) kombiniert aliphatisches mit aromatisch gebundenem Brom (Abbildung 7). Einsatzgebiete der als additives FSM genutzten Substanz sind Polyolefine wie PE und PP sowie Elastomere auf Olefinbasis. Unter den Prozeßbedingungen der Verarbeitung schmilzt die Verbindung, woraus sich eine gleichförmige Dispersion ergibt. Die Konzentrationen in den Kunststoffen reichen von 3 % (PP) bis über 22 % für Elastomere. Auf 2-3 Teile FSM kommt ein Teil Antimontrioxid als Synergist (Great Lakes 1991).

Die physikalisch-chemischen Daten sind in Tabelle 4 aufgeführt. Der Verbindung wird bei oraler oder dermaler Exposition eine geringe akute Toxizität zugeschrieben ($LD_{50} > 20$ g/kg, Maus, oral und dermal). Im Ames Test mit *Salmonella typhimurium* TA 100 und TA 1535 zeigt die Substanz eine mutagene Wirkung, die sich in einer Reihe anderer Tests nicht bestätigt. Ohne weitere Daten zum physikalisch-chemischen Verhalten, zu Produktionszahlen sowie Transportprozessen, Verteilung und Umwandlungsprodukten in der Ökosphäre kann die Verbindung nach Ansicht der WHO nicht abschließend evaluiert werden (WHO 1995).

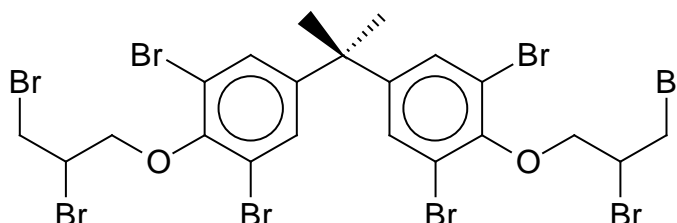


Abbildung 7: Strukturformel von TBBP-A-*bis*-(2,3-dibrompropylether)

Tabelle 4: Physikalisch-chemische Daten von TBBP-A-*bis*-(2,3-dibrompropylether) (WHO 1995)

| | |
|------------------------|---|
| Summenformel | $C_{21}H_{20}Br_8O_2$ |
| CAS-Nummer | 021850-44-2 |
| Synonym | 2,2-Bis(4-(2,3-dibrompropoxy)3,5-dibromphenyl)propan; Dibrompropylian |
| Molmasse | 943,6 g/mol |
| Schmelzpunkt | 105-120 °C |
| Siedepunkt | Zersetzung bei 270 °C |
| physik. Beschaffenheit | Weißer Feststoff |
| Wasserlöslichkeit | 1 g/L |
| Handelsnamen | Bromcal 66.8; Fire Guard 3100; PE 68 |

TBBP-S

Tetrabrombisphenol-S wurde 1874 erstmals durch direkte Umsetzung des entsprechenden Bisphenols mit molekularem Brom erhalten (Annaheim 1874). Im Gegensatz zu TBBP-A verbindet beim TBBP-S und seinen Derivaten eine Sulfongruppe die beiden bromierten Phenole (Abbildung 8). Patentierte Einsatzgebiete beruhen auf der guten Mischbarkeit mit Thermoplasten wie PE, PP und PS, denen in Kombination mit Antimontrioxid Mengen von 15 % TBBP-S beigemischt werden. Entsprechende Formkörper brennen bei Flammenkontakt, sind jedoch nach Entfernen der Flamme selbstlöschend. Die Einarbeitung erfolgt entweder über das Aufschmelzen von Mischungen oder als additiver Zusatz bei der Polymerisation (Deutsches Patentamt 1976).

Auf der Basis der vorliegenden Informationen verfügt die Verbindung über keine wirtschaftliche Bedeutung als eigenständiges Produkt. Sie ist gleichwohl Edukt einer Reihe von Derivaten. Die technische Umsetzung erfolgt über die Derivatisierung des bromierten Bisphenol-S. Einige Etherderivate wurden auch auf Pestizidwirkung hin untersucht (Pisanenko et al. 1988). Die physikalisch-chemischen Daten sind in Tabelle 5 aufgeführt.

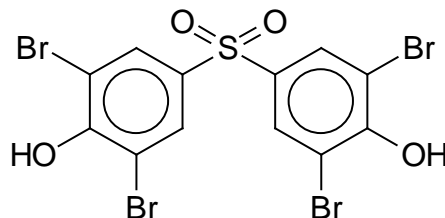


Abbildung 8: Strukturformel von Tetrabrombisphenol-S

Tabelle 5: Physikalisch-chemische Daten von TBBP-S

| | |
|------------------------|---|
| Summenformel | C ₁₂ H ₁₂ Br ₄ SO ₄ |
| Beilstein-Nummer | 3066851 |
| Synonym | 3,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-dioxy-diphenylsulfon |
| Molmasse | 565,9 g/mol |
| Schmelzpunkt | 289 °C (Dettmer et al. 1999) |
| physik. Beschaffenheit | Rötlich braune Kristalle |

Non Nen #52 (Marubishi Oil Company)

TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) kombiniert wie PE 68 aromatisches mit aliphatisch gebundenem Brom (Abbildung 9). Als FSM findet die Verbindung Verwendung in PP als Konstruktionswerkstoff für TV-Gehäuse, Autoteile sowie Haushaltselektrogeräte (Kojima u. Ogawa 1979). Lange Zeit wurde die Substanz ausschließlich auf dem japanischen Markt vertrieben, heutzutage liegen zusätzliche Absatzgebiete in den U.S.A. und im ostasiatischen Raum. Aufgrund der kontroversen Diskussion um bromorganische Flammschutzmittel blieb der Absatz in Westeuropa gering (Kojima 1998).

Die Verbindung wurde bei der Untersuchung einer TV-Rückwand im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch charakterisiert sowie chemisch-analytisch als FSM in PP identifiziert. Tabelle 6 führt die physikalisch-chemischen Daten auf. Das TBBP-S Derivat hat eine geringe akute Toxizität ($LD_{50} > 10$ g/kg, Ratte oral) und ist nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht mutagen.

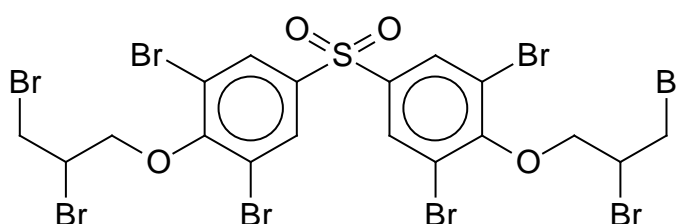


Abbildung 9: Strukturformel von TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether)

Tabelle 6: Physikalisch-chemische Daten von TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) (Marubishi 1997)

| | |
|------------------------|---|
| Summenformel | $C_{18}H_{14}Br_8SO_4$ |
| CAS-Nummer | 42757-55-1 |
| Synonym | (4-(2,3-Dibrompropoxy)3,5-dibromphenyl)sulfoxid |
| Molmasse | 965,6 g/mol |
| Schmelzpunkt | 45-60 °C (Erweichung) |
| physik. Beschaffenheit | Leicht gelblicher, wachsartiger Feststoff |
| Wasserlöslichkeit | Nicht wasserlöslich |

3.2 Kunststoffe

Polyethylen (PE)

Polyethylen gehört zur Gruppe der Poly- α -olefine, die sich als teilkristalline Thermoplaste durch eine gute chemische Beständigkeit und gute elektrische Isoliereigenschaften auszeichnen (Hellerich 1978). PE weist in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren einen unterschiedlichen Verzweigungsgrad mit davon abhängiger Kristallinität auf. Mit einer Dichte von 0,90 bis 0,94 g/cm³ werden Polyethylene niedriger Dichte in Hochdruckverfahren (PE-LD) oder katalysierten Niederdruckprozessen (PE-LLD) unter Verwendung von Gasphasenwirbelschicht- und Lösungspolymerisation hergestellt. Bei einer Nennkapazität von weltweit etwa 31 Mio. t/a (1998) ist Polyethylen niedriger Dichte vor PVC weltweit der mengenmäßig bedeutendste Standardkunststoff (Müller u. Jagdmann 1999). Polyethylen hoher Dichte (0,94 bis 0,96 g/cm³) wird demgegenüber in Niederdruckverfahren mittels Ziegler-Natta-Katalyse hergestellt. Die Nennkapazität betrug 1998 weltweit etwa 23 Mio. t/a (Beer et al. 1999).

Anwendungsbeispiele aus dem Bereich Elektrotechnik sind Isolierungen für Fernmelde- und Hochspannungskabel, Installationsrohre, Verteilerdosen sowie Spulenkörper (Hellerich 1978).

Polystyrol (PS)

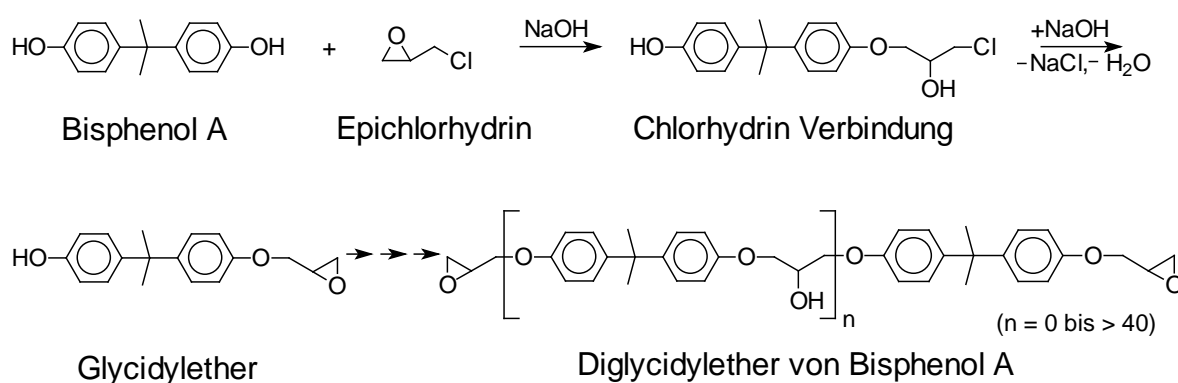
Polystyrol zählt allgemein zu den Styrol-Polymeren. Styrol-Polymere haben durch das Zusammenwirken der beteiligten Komponenten Styrol, Butadien, Acrylnitril, etc. weit gestreute und auf den jeweiligen Verwendungszweck abstimmbare Eigenschaften. PS selber ist glasklar mit hohem Oberflächenglanz und in allen Farben durchsichtig oder gedeckt einfärbbar. Es besitzt gute elektrische Widerstandswerte und ist bis 80 °C wärmebeständig (Hellerich 1978).

Mit einem weltweiten Verbrauch von 9,5 Mio. t/a (1998) zählt PS zu den wichtigsten thermoplastischen Kunststoffen und rangiert nach PE, PP und PVC an vierter Stelle. Die wichtigsten Einsatzgebiete von Standard- und schlagzähem PS, PS mit Anteilen an Polybutadien, sind Lebensmittelverpackungen (40 %), Gerätegehäuse der Unterhaltungselektronik sowie Büro- und Informationstechnologie (25 %). Neben diesen Einsatzgebieten wird PS in der

(25 %). Neben diesen Einsatzgebieten wird PS in der Elektrotechnik für Isolierfolien, Relaissteile und Spulenkörper eingesetzt (Hellrich 1978, Schwaben 1999).

Epoxidharz (EP-Harz)

Epichlorhydrin und Bisphenol A reagieren in Anwesenheit von Alkalihydroxid unter Bildung einer Chlorhydrinverbindung, die im Verlauf der Umsetzung über den Glycidylether zum Diglycidylether und ggf. höherkondensierten Produkten weiterreagiert (Reaktionsschema 7). Je nach Mengenverhältnis zwischen Epichlorhydrin und dem Bisphenol-A kommt es zur Bildung flüssiger, fester niedrigschmelzender oder fester, bei über 100 °C schmelzender Harze. Aus diesen Vorstufen werden die eigentlichen dreidimensionalen Duomere durch nachfolgendes Härten generiert (Meyerhans 1971).



Reaktionsschema 7: Reaktion von Epichlorhydrin mit Bisphenol-A zum Diglycidylether (Muskopf u. McCollister 1988)

Epoxidharze besitzen für die Herstellung von Leiterplatten eine große Bedeutung. In Tränkwannen werden die Trägermaterialien (Glasgewebe) mit dem Bindemittel, welches Epoxidharz, Härter (aminische Verbindungen), Beschleuniger und Lösungsmittel (Glycolether) enthält, imprägniert und zu einem Klebebogen (Prepeg) vorpolymerisiert. Anschließend wird der Klebebogen mit den Metallfolien kombiniert und in Etagenpressen unter Druck und erhöhter Temperatur zur fertigen Leiterplatte laminiert (Angerer u. Hiesl 1991).

Die Herstellung flammgeschützter EP-Leiterplatten erfolgt entweder über additive Komponenten, wie z. B. PBDPE, oder über bromierte Epoxidharze aus Diglycidylethern von TBBP-A, die dem Bindemitteln zugefügt und dann zum Klebebogen weiterverarbeitet werden. Prozeßbedingt sollte monomeres TBBP-A in der Leiterplatte nicht vorliegen. Gesetzlich reguliert ist der Gehalt an Epichlorhydrin, der, Herstellerangaben zufolge, 10 mg/kg nicht überschreiten darf (Schumacher 1999). Trotzdem ist freies TBBP-A in mit TBBP-A reaktiv flammgeschützten Leiterplatten nachzuweisen, bei einem Gehalt von 0,7 mg/kg entspricht dies jedoch nur 0,0004 % der eingesetzten Menge (Sellström u. Jansson 1995).

Phenolharz (Ph-Harz)

Phenolharze sind Polykondensate aus Phenolen (Phenol, Kresol u. Xylenol) und Aldehyden. 1872 erstmals hergestellt, wurden sie 1909 von Baekeland zum ersten vollsynthetischen Kunststoff umgesetzt (Hesse 1979). In Gegenwart von verdünntem Alkali reagieren Phenole mit Formaldehyd unter Bildung einer Mischung von *o*- und *p*-Hydroxybenzylalkoholen, die zu polymeren Produkten kondensieren. Da Phenole in ortho- und para-Stellung mit dem Aldehyd reagieren, entstehen in dem Prozeß dreidimensional vernetzte, nicht schmelzbare Duroplaste (Abbildung 10).

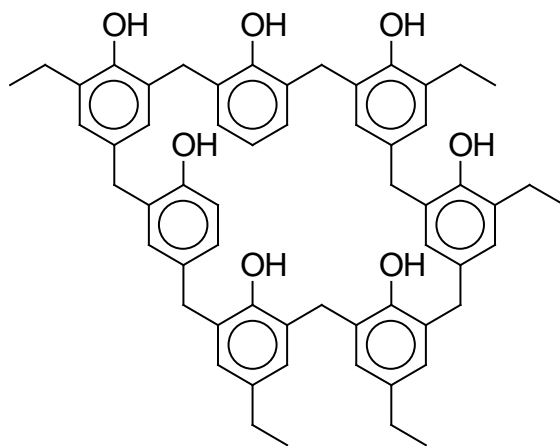


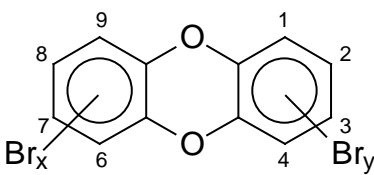
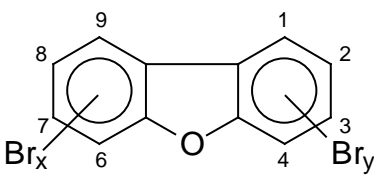
Abbildung 10: Teilstruktur eines Phenol-Formaldehyd-Harzes (Streitwieser u. Heathcock 1990)

Ph-Harze verfügen über eine gelbbraune Eigenfarbe, die mit der Zeit nachdunkelt. Sie sind hart, spröde, je nach Füllmaterial für Dauergebrauchstemperaturen bis 150 °C einsetzbar und grundsätzlich schwer entflammbar. Für Schichtpreßstoffe werden Papierbahnen, Baumwollgewebestoffe oder Glasfasergewebe in Phenol-, Kresol- oder Xylenolharzen getränkt und in mehreren Lagen heiß aufeinander gepreßt (Hellerich 1978).

3.3 Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/F) sind tricyclische, bromierte, aromatische Ether (Oxaarene), deren zwei Phenylringe über zwei ortho-ständige Sauerstoffbrücken (PBDD), bzw. eine Sauerstoffbrücke und eine C-C-Bindung (PBDF) miteinander verknüpft sind. Aus der unterschiedlichen Stellung der Bromsubstituenten an den Positionen 1 bis 9 und der zusätzlichen horizontalen Spiegelebene der Dibenzo-p-dioxine resultieren 75 PBDD- sowie 135 PBDF-Kongenere. Je nach Bromierungsgrad werden die Kongenere in acht Homologengruppen eingeteilt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Strukturen der PBDD/F sowie Anzahl der möglichen Isomere und Kongenere

|  <p style="text-align: center;">PBDD</p> |  <p style="text-align: center;">PBDF</p> | |
|--|---|--------------|
| Bromatome (x+y) | PBDD-Isomere | PBDF-Isomere |
| 1 | 2 | 4 |
| 2 | 10 | 16 |
| 3 | 14 | 28 |
| 4 | 22 | 38 |
| 5 | 14 | 28 |
| 6 | 10 | 16 |
| 7 | 2 | 4 |
| 8 | 1 | 1 |
| Anzahl der Kongenere | 75 | 135 |

Die polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane sind in reiner Form farblose, kristalline Feststoffe. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften aller 210 PBDD/F-Kongeneren sind nicht abschließend bestimmt. Zum Teil wurden sie über Modellrechnungen mit bekannten Daten oder aus chromatographischen Retentionsdaten abgeleitet. Tabelle 8 gibt einen Überblick über einige Daten der 2,3,7,8-PBDD/F. Demnach nehmen der Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit mit steigendem Bromierungsgrad des Dibenzo-p-dioxins oder Dibenzofurans ab, wohingegen die dekadischen Logarithmen aus den Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser ($\log K_{OW}$) sowie Adsorptionskoeffizient zu organischem Kohlenstoff ($\log K_{OC}$) ansteigen.

Tabelle 8: Physikalisch-chemische Eigenschaften von TeCDD und einigen PBDD/F (Ballschmiter u. Bacher 1996)

| | Schmelzpunkt [°C] | Siedepunkt ¹ [°C] | Dampfdruck ¹ bei 298 K [Pa] | Wasserlöslichkeit ² [ng/L] | $\log K_{OW}$ ² bei 298 K | $\log K_{OC}$ ² bei 298 K |
|---------------------|----------------------|---------------------------------|---|--|---|---|
| 2,3,7,8-TeCDD | 305 | 447 | $2,0 \cdot 10^{-7}$ | 684 | 6,80 | 5,52 |
| 2-MoBDD | 90 | 338 | $4,0 \cdot 10^{-3}$ | 198.700 | 5,62 | 4,39 |
| 2,3-DiBDD | 157 | 375 | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 42.800 | 6,25 | 4,74 |
| 2,3,7-TriBDD | k.A. | k.A. | k.A. | 4.300 | 7,14 | 5,22 |
| 2,3,7,8-TeBDD | 334 | 438 | $6,4 \cdot 10^{-7}$ | 945 | 7,74 | 5,54 |
| 1,2,3,7,8-PeBDD | k.A. | k.A. | k.A. | 204 | 8,32 | 5,87 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpBDD | k.A. | k.A. | k.A. | 9,4 | 9,50 | 6,50 |
| OcBDD | 376 | 523 | $4,1 \cdot 10^{-11}$ | 1,6 | 10,1 | 6,82 |
| 2-MoBDF | 120 | k.A. | k.A. | 935.000 | 5,05 | 4,08 |
| 2,7-DiBDF | k.A. | k.A. | k.A. | 182.000 | 5,95 | 4,57 |
| 2,3,7-TriBDF | k.A. | k.A. | k.A. | 22.100 | 6,55 | 4,90 |
| 2,3,7,8-TeBDF | 307 | k.A. | k.A. | 4.900 | 7,14 | 5,22 |
| 2,3,4,7,8-PeBDF | k.A. | k.A. | k.A. | 1.100 | 7,73 | 5,54 |
| 2,3,4,6,7,8-HxBDF | k.A. | k.A. | k.A. | 236 | 8,31 | 5,86 |

¹: berechnet aus Schmelzpunkten; ²: berechnet aus Modelldaten; k.A.: keine Angaben

Toxikologische Eigenschaften

Die toxikologischen Eigenschaften der PBDD/F sind wie die der PCDD/F isomerspezifisch und können je nach Studienobjekt (Spezies, Alter, Geschlecht) variieren. Symptome akuter Intoxikation in tierexperimentellen Studien sind Hautreizungen und Ödeme („Chlorakne“) sowie Gewichtsverlust („wasting syndrome“), Störungen des Immunsystems, Leberschäden und neurologische Störungen. Daten zur akuten Toxizität und Effektkonzentrationen ausgewählter PBDD bei Ratten im Vergleich zu 2,3,7,8-TeCDD enthält Tabelle 9. Innerhalb der Gruppe der 2,3,7,8-PXDD/F ist 2,3,7,8-TeCDD die toxischste Einzelverbindung. Deutlich zu erkennen ist eine vergleichbare Toxizität von TeBDD und TeCDD sowie die höhere Wirksamkeit der 2,3,7,8-substituierten gegenüber den nicht 2,3,7,8-substituierten PBDD.

Tabelle 9: Akute Toxizität und Effektkonzentrationen von ausgewählten PBDD bei Ratten im Vergleich zu 2,3,7,8-TeCDD (Angaben in µg/kg Körpergewicht)

| | 2,3,7,8- TeCDD | 2,3,7,8- TeBDD | 1,3,7,8- TeBDD | 1,2,3,7,8- PeBDD | 1,2,4,7,8- PeBDD | |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| LD ₅₀ | 22-45 | 100 | k.A. | k.A. | k.A. | Löser u. Ivens 1989 |
| ED ₅₀ Gewichtsverlust | 52 | 68 | 250.000 | 870 | 13.000 | Mason et al. 1987 |
| ED ₅₀ Thymusatrophie | 93 | 34 | 35.000 | 390 | 6.200 | Mason et al. 1987 |

k.A.: keine Angaben

Tierexperimentelle Studien zur chronischen Toxizität von 2,3,7,8-TeCDD belegen ausgeprägte fötotoxische und teratogene Wirkungen bei verabreichten Dosen von wenigen ng/kg-Körpergewicht pro Tag. Daneben werden bei länger andauernder Einwirkung von PXDD/F Induktionen verschiedener Enzymsysteme beobachtet. Im Mehrstufenkonzept der Karzinogenese wird 2,3,7,8-TeCDD eine starke tumorpromovierende Wirkung zugeschrieben (Ballschmiter u. Bacher 1996).

4 Material und Methoden

4.1 Verwendete Chemikalien

Lösungsmittel

Aceton, Cyclohexan, Dichlormethan, Diethylether, Essigsäureethylester, n-Heptan, 85 % n-Hexan, 2,2,4-Trimethylpentan (iso-Octan) und Toluol, mit Reinheitsgrad „zur Rückstandsanalyse“, J.T. Baker, Deventer (NL)

Flammschutzmittel

Bis(tribromphenoxy)ethan (FF-680), Hexabromcyclododecan (CD-75P), Polydibromstyrol (PDBS-80), TBBP-A-*bis*-2,3-dibrompropylether (PE 68), TBBP-A-Carbonatoligomer (BC-52) Great Lakes, Bergisch-Gladbach

TBBP-S-*bis*-2,3-dibrompropylether Marubishi Oil Company, Tokyo, Japan

Tetrabrombisphenol-A (TBBP-A) Merck, Darmstadt

Tetrabromphthalsäureanhydrid (TBPAn) Riedel-de Haen, Seelze

Kunststoffe

Epoxidharz, (un-)bromiert; Phenolharz: Phenol/Formaldehyd-Harzmatrix, ausgehärtetes Resol, additivfrei Isola AG, Düren

Polyethylen, LDPE Techno-Polymer GmbH, Neuenrade

Polystyrol, 158 K, glasklar BASF AG, Ludwigshafen

PU-Schaum, GA 3035 TDI Ziemer GmbH, Mannheim

Referenzchemikalien

Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

1-MoBDD, 2,7/2,8-DiBDD, 2,7-DiBDF, 2,8-DiBDF, 2,3,7-TriBDD, 2,3,7-TriBDF, (¹²C₁₂, 99 %) Campro Scientific, Veenendaal, Niederlande

2,3,7,8-TeBDD, 1,2,3,7,8-PeBDD, 1,2,3,4,7,8-HxBDD, 1,2,3,6,7,8-HxBDD, OcBDD, 2,3,7,8-TeBDF, 1,2,3,7,8-PeBDF, 2,3,4,7,8-PeBDF, 1,2,3,4,7,8-HxBDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF, (¹²C₁₂, 99 %)

2,3,7,8-TeBDD, 2,3,7,8-TeBDF, (¹³C₁₂, 99 %) Promochem, Wesel

Polybromierte Benzole und Phenole, Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe

1,4-DiBBz, 1,3,5-TriBBz, 1,2,4,5-TeBBz, HxBBz Aldrich, Heidenheim

4-MoBP, 2,4-DiBP, 2,6-DiBP, 2,4,6-TriBP, 2,3,4,6-TeBP, PBP

GSF, München

PAH Kit 610-N nach US-EPA Methode 610

Hewlett Packard, Böblingen

Sonstiges

65 % HNO₃, 96 % H₂SO₄, Na₂SO₄, wasserfrei, alle p.a.; Aluminiumoxid, neutral; Florisil, 60-100 mesh ASTM; DC-Platten (Kieselgel 60 F₂₅₄) mit 2,5 cm Konzentrationszone, Glas 20 * 20 cm, Schichtdicke 0,25 mm

Merck, Darmstadt

Essigsäureanhydrid, mind. 98 %

Sigma Chemical Co., St. Louis

Trimethylsulfoniumhydroxid in MeOH (0,2 mol/L), TLC-Platten Polygram SIL G/UV₂₅₄

Machery & Nagel, Düren

Alumina B Super I; Kieselgel, Silica 63-200, 60 A

ICN Biomedicals, Eschwege

Synthetische Luft, Bromwasserstoffgas (4.5)

Linde, Höllriegelskreuth

Natriumhydroxid

Riedel-de Haen, Seelze

Extraktionshülsen 33 × 80 mm, 33 × 120 mm, Filterpapier

Schleicher & Schüll, Dassel

4.1.1 Homogenisierung der Kunststoffe

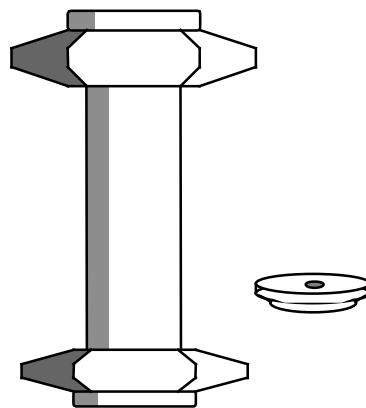
Die für die Thermolysen eingesetzten duroplastischen oder thermoplastischen Werkstoffe, die als Granulate, Stränge oder wie im Fall der transparenten, ausgehärteten Gießharze als Platten vorlagen, wurden manuell auf eine Größe von 10 mm vorzerkleinert. Die eigentliche Homogenisierung erfolgte anschließend durch Pulverisieren in einer Ultrazentrifugalmühle (ZM 1, 0,5 mm Ringsieb mit Conidurlochung, Retsch, Haan). Die Thermoplasten wurden zuvor durch starkes Abkühlen mit flüssigem Stickstoff versprödet. Kondensierte Feuchtigkeit wurde in Abhängigkeit von der Temperaturbeständigkeit der Werkstoffe (Tabelle 10) im Trockenschrank bei 70 °C (PS), 80 °C (PE) und 100 °C (Ep-Harz) entfernt.

Tabelle 10: Temperaturbeständigkeit der Werkstoffe bei thermischer Dauerbelastung (Hellerich 1978)

| | |
|-------------------|--|
| Polyethylen, LDPE | 80 – 95 °C |
| Polystyrol | 70 – 80 °C |
| Epoxidharze | 100 – 120 °C (mit organischen Füllstoffen) |
| | 130 – 150 °C (mit anorganischen Füllstoffen) |

4.1.2 Extrusion der Polyethylenmischung

Das zur Untersuchung benötigte Polyethylen mit additivem (un-)bromierten Epoxidharz sowie dem Gemisch aus unbromiertem EP-Harz mit TBBP-A wurde in einer kleinen Extrusionsapparatur hergestellt. Hierfür wurde eine Preßvorrichtung (TOM-Press NPL 18, Genser, Rothenburg o.T.) eingesetzt, die Probenmengen bis 10 g in einem über einen Wechsellspannungssteller (NS 2001 E, FG Elektronik, Rückersdorf) und Glasfaserheizband (WB402, 125 W) erwärmbaren Preßzylinder erzeugen kann (Abbildung 11).

**Abbildung 11: Preßzylinder und gebohrte Düse (rechts)**

Das pulverförmige und mit dem jeweiligen Zusatz innig vermischte Polyethylen wurde im Rammextruder bei einer Endtemperatur von 200 °C und einem ausgeübten Druck von 2-3 bar als homogene Kunststoffschmelze durch die Düse als Strang (\varnothing 3-4 mm) quantitativ ausgetragen. Die Dauer der thermischen Belastung

vom Beginn des Aufheizens bis zum Ende des Austragens betrug etwa eine Stunde, die Temperatur lag mit 200 °C in einem für PE üblichen Extrusionsbereich (170 – 200 °C, BASF 1982). Durch Schneiden wurden Kunststoffgranulate erhalten, die zwecks Homogenisierung in der Schlagrotormühle pulverisiert wurden.

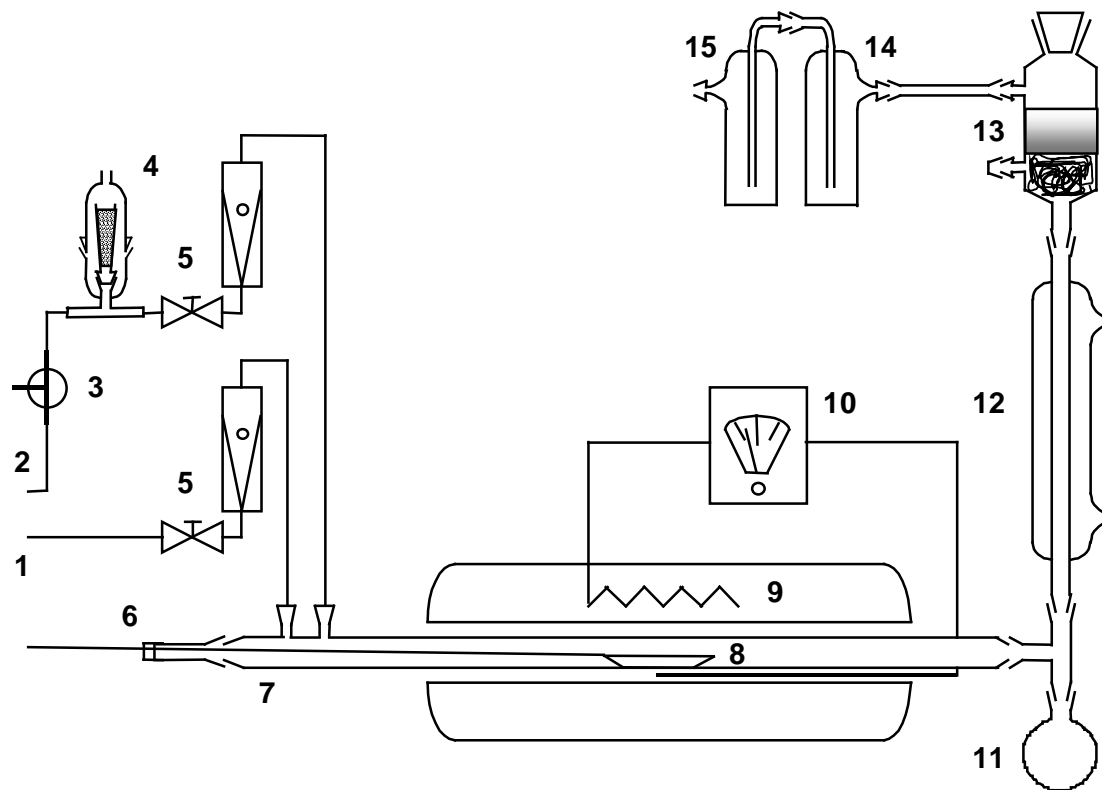
Leistungsabgabe des Spannungsstellers

Um die Leistungsabgabe des Spannungsstellers bei Betrieb zu ermitteln, wurde eine Verteilersteckdose zwischen Heizband und Spannungssteller geschaltet und die Leistungsabgabe parallel mit einem Universal-Meßgerät erfaßt. Am stufenlos regulierbaren Spannungssteller wurden fünf Ausgangsleistungen zwischen 10 und 230 V eingestellt und die jeweilige Endtemperatur dreifach bestimmt. Der Korrelationskoeffizient r der polynomischen Regression 2. Grades betrug 0,9996.

4.2 Verbrennungsapparatur

Die Verbrennungsanlage (Abbildung 12) besteht aus einem 1 m langen Verbrennungrohr aus Quarz, dessen mittlerer Bereich sich in einem Temperatur geregelten Röhrenofen befindet (200-900 °C). Über die an der Vorderseite befindlichen Rotameter läßt sich ein hinsichtlich seiner Zusammensetzung konstanter Gasstrom einleiten. Aus der gleichen Richtung wird das Verbrennungsschiffchen eingebracht. Die entstehenden Abgase werden über einen Kühler in den Bereich der Luftprobenahme geführt. Infolge von Anordnung und Aufbau ähnelt die Verbrennungsapparatur somit der in Kapitel 2.3.2 vorgestellten BIS-Apparatur.

Im Bereich der Luftprobenahme befanden sich Glaswolle und nachfolgend ein PU-Schaumfilter zur Aufnahme adsorbierbarer Bestandteile. Sowohl die Glaswolle als auch der PU-Schaumfilter wurden vor ihrer Verwendung gemäß VDI-Richtlinie 3499 nacheinander mit Methanol, Dichlormethan, Toluol und Aceton jeweils zwei Stunden unter Rückfluß extrahiert. Anschließend wurde das austretende Gas in einer Toluol gefüllten Waschflasche mit vorgeschalteter Sicherheitswaschflasche absorbiert.



1) Zufuhr synthetische Luft, 2) HBr – Zufuhr, 3) Dreiwegehahn zum Spülen der HBr-Leitung, 4) Überdruckausgleich 5) Rotameter mit Nadelventil, 6) Dichtung für Schubstange, 7) Verbrennungsrohr (Quarz), 8) Verbrennungsschiffchen (Quarz), 9) Röhrenofen, 10) Ofensteuerung mit Thermoelement, 11) 500 mL Rundkolben, 12) Liebig-Kühler, 13) PU Schaumfilter mit Glaswolle, 14) Sicherheitswaschflasche, 15) Waschflasche mit Toluol

Abbildung 12: Verbrennungsapparatur zur Untersuchung der PBDD/F-Bildung

Geometrie der Verbrennungsapparatur

| | | |
|------------------|--------------------|--------------|
| Röhrenofen | Länge: | 64 cm |
| | Durchmesser: | 5 cm |
| | Temperaturbereich: | 200 - 900 °C |
| Verbrennungsrohr | Länge: | 100 cm |
| | Innendurchmesser: | 3 cm |
| Quarzschißchen | Länge: | 14 cm |
| | Breite: | 2 cm |

4.2.1 Gas- und Temperaturregelung

Über Druckminderer an der Gasflasche der synthetischen Luft wurde ein Vordruck von 1 bar gewährleistet. Durch die zeiterfaßte Wasserverdrängung eines gefüllten Standzylinders wurde der Volumenstrom jeweils auf 1.000 mL/min eingestellt.

Das Bromwasserstoffgas wurde durch das Nadelventil am Rotameter in Kombination mit einem Überdruckausgleich auf einen konstanten Volumenstrom eingestellt. Der Überdruckausgleich in dem System verhinderte das Aufbauen eines bei Flüssiggasflaschen typischen Gasdrucks, bei Bromwasserstoff liegt dieser bei 21 bar.

Eingesetzte Rotameter

Snap-in Kleindurchflußmesser für Meßstoff Luft

Meßbereich 200 – 3.500 mL/min bei 20 °C und 1,013 bar

FP-1/8“-25-G-5 // CrNi 1,4401

BAILEY-Fischer & Porter GmbH, Göttingen

Snap-in Kleindurchflußmesser für Meßstoff HBr-Gas, trocken

Meßbereich 20 - 300 mL/min bei 20 °C und 1,013 bar, Dichte: 3,644 kg/m³

FP-1/8“-08-G-5 // Glas

BAILEY-Fischer & Porter GmbH, Göttingen

Temperaturregelung

Die Temperatur wurde bei einem Gasstrom von 1.000 mL/min synthetischer Luft eingestellt. Dazu wurde ein Ni-Cr/Ni-Thermoelement (M 4052 BBC, Goerz Metrawatt) in das Verbrennungsrohr bis auf die mittlere Position des Quarzschiffchens gebracht und der Temperaturregler des Verbrennungsofens solange justiert bis die Temperatur bei durchschnittlich 600 °C lag. Die Temperatur schwankte innerhalb eines regelmäßigen Zyklus um ± 10 °C (Abbildung 13).

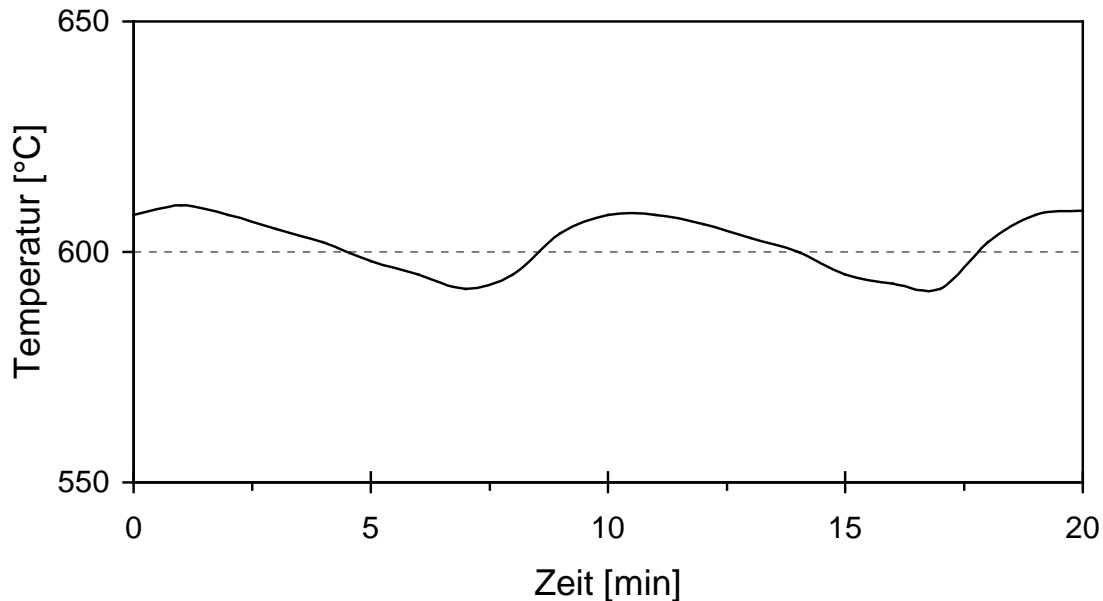


Abbildung 13: Temperaturschwankungen im Röhrenofen im thermisch stationären Zustand an der Position des Probenschiffchens

4.2.2 Durchführung der Verbrennungsversuche

Zur Kontrolle der Wiederfindung der PBDD/F wurde der PU-Schaumfilter mit 150 µL eines 100 pg/µL 2,3,7,8-¹³C₁₂-TeBDD/F Standards dotiert. Durch die Probeanteile resultierte eine Sollkonzentration in der Analytlösung von 50 pg/µL.

Vor dem Aufheizen auf 600 °C wurde der Volumenstrom der synthetischen Luft auf 1.000 mL/min reguliert. 0,5 g Probenmaterial wurden auf dem Quarzschiffchen eingewogen und in den vorderen Bereich der Verbrennungsapparatur eingeführt. Anschließend wurde das Verbrennungsrohr verschlossen. Sofern vorgesehen, wurde nun der HBr-Volumenstrom einreguliert. Um einen thermisch stationären Zustand zu gewährleisten, wurde erst nach einer Vorlaufzeit von 10 Minuten das Quarzschiffchen mit der Schubstange in die heiße Zone geschoben.

Die Dauer der thermischen Belastung betrug in der Regel 10 Minuten. Aufgrund des bekannten langsamen Glimmbrandes von Phenolharz wurde die Versuchsdauer in diesem Fall auf 30 Minuten verlängert. Im Anschluß wurde der Ofen ausgeschaltet und eine Nachlaufzeit von weiteren 10 Minuten gewährt. Danach wurde der Gasstrom unterbrochen und das Verbrennungsrohr ca. 20 cm aus dem heißen Röhrenofen geschoben (Wirts et al. 1998).

Nach Abkühlen des Röhrenofens wurde das Verbrennungsrohr mit dem Schiffchen (7, 8, gemäß Abbildung 12) sowie der Bereich hinter dem Verbrennungsrohr bis einschließlich der Adsorptionsvorrichtung mit dem PU-Schaumfilter (11, 12, 13) vollständig unter Rückfluß extrahiert. Blindstopfen und Verbindungsstücke wurden mit Toluol gespült und wie das Toluol der Absorptionswaschflasche zum Extraktionssumpf gegeben.

Lichtgeschützt wurde zunächst 16 h mit Toluol sowie anschließend nach Lösungsmittelwechsel 4 h mit Aceton unter Rückfluß extrahiert. Die weitere Aufarbeitung entsprach den Angaben in Kapitel 4.3.2, S.38.

4.3 Organische Analytik

Die eingesetzten Adsorbentien wurden in geeigneter Weise konditioniert und aufbewahrt (Ebert 1998). Die Kieselgelplatten wurden bei 120 °C 30 min im Trockenschrank aktiviert und durch Lagern über einer gesättigten $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (Luftfeuchte ca. 50%) im Exsikkator konditioniert (Frey u. Zieloff 1993).

4.3.1 Dünnschichtchromatographie (DC)

Ca. 2,5 µL des gelösten FSM wurden in Konzentrationen von 0,1 bis 1 % (0,1 bis 10 µg/µL) auf die konditionierten DC-Platten aufgetragen. Der konditionierte Bereich der Kieselgelplatte wurde dabei durch eine Glasplatte vor Luftzutritt geschützt. Anschließend wurden die DC-Platten in einer Doppelbodenkammer mit eingestellter Luftfeuchte ($\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung; Luftfeuchte ca. 50%) mit dem Fließmittel in Kontakt gebracht. Nach Durchlaufen der Trennstrecke, Entnehmen und Verflüchtigung des Fließmittels wurden die Nachweisreagenzien mit einem Cross-flow Zerstäuber auf die Platten gesprüht. Für die Entwicklung mit Iod wurden die Platten in eine Glaskammer mit einigen Iodkristallen gestellt.

Folgende Reagenzien wurden zum Nachweis der ausgewählten FSM getestet und die Platten entsprechend den Angaben entwickelt:

Tollens-Reagenz (de Kruijf u. Shouten 1991)

0,1 n Silbernitrat, 5 n NH_3 ; thermisch entwickelt: 5-10 min auf 105 °C

Silbernitrat-Reagenz (Zitko 1994)

50 mg Silbernitrat in 0,1 mL Wasser und 5 mL 2-Phenoxyethanol, aufgefüllt auf 100 mL mit Aceton; photochemisch entwickelt: 15 min UV-Licht

KI/Stärke (Jork et al. 1994a)

4 g KI, 2 g Stärke auf 100 mL Wasser; photochemisch entwickelt: 1-3 min UV-Licht

Wursters Rot (Jork et al. 1994b)

1 g N,N-dimethyl-1,4-phenylendiammonium dichlorid (N,N-DPDD) in 100 mL Ethanol (Lsg. A), 20 %ige Na-Ethanolat-Lsg. (Lsg. B), Sprühreagenz aus je einem Teil A und B; photochemisch entwickelt: 1-3 min UV-Licht

Fluorescein/ H_2O_2

0,1 % Fluorescein in 50 %igem wässrigem Ethanol (Lsg. A), 15 % H_2O_2 in 50 %iger Essigsäure (Lsg. B), Sprühreagenz aus je einem Teil A und B; thermisch entwickelt: 20 min auf 90 °C

Chromschwefelsäure (Hahn-Deinstrop 1998)

5 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 40 %iger H_2SO_4 ; thermisch entwickelt: 15 min bei 110 °C

Iod-Kammer (Schindlbauer u. Dokuzovic 1975)

Elementares Iod wurde in eine trockene Laufmittelkammer gestreut; Einfärbung nach 5-20 min

4.3.2 Probenaufarbeitung

Probenvorbereitung

Außer der unter Kapitel 4.1.1 beschriebenen Homogenisierung war eine weitere Probenvorbereitung nicht erforderlich. Die Kunststoffe und bromorganischen Verbindungen wurden unverändert eingesetzt.

Extraktion

Zur Bestimmung des Gehaltes an PBDD/F, PBP und PBBz der eingesetzten Materialien wurden Mengen zwischen 0,5 bis 2 g in Extraktionshülsen eingewogen und im Soxhletextraktor lichtgeschützt 16 h mit Toluol extrahiert. Nach Lösungs-

mittelwechsel wurde 6 h mit Aceton extrahiert. Die Umlaufzeit der Soxhletextraktion betrug etwa 15 Minuten. Anschließend wurden beide Extrakte vereinigt.

Nach Einengen, Filtrieren und Auffüllen auf 20 mL wurden die Extrakte in Toluol bis zur Aufarbeitung bei -18 °C lichtgeschützt aufbewahrt.

Probenaufbereitung

Zur Reinigung der Probenextrakte und Brandrückstände für die Analytik der PBDD/F, PBP, PBBz und PAK wurde ein säulenchromatographisches Verfahren zusammengestellt. Es umfaßte eine neutrale Aluminiumoxidsäule zur quantitativen Abtrennung der polaren Phenole von den unpolaren Analyten sowie eine Florisilsäule, eine gemischte Kieselgelsäule und eine Makro-Aluminiumoxidsäule zum Aufreinigen und Isolieren der PBDD/F (Ebert 1998). Im Anschluß an die neutrale Aluminiumoxidsäule wurden in einem Aliquot die PBBz und PAK erfaßt. Ein Schema zur Probenaufarbeitung ist in Abbildung 14 dargestellt.

Neutrale Aluminiumoxidsäule

20 g Natriumsulfat wurden zu 60 mL Heptan in die Glassäule ($\varnothing = 1,6$ cm; Länge = 30 cm) gegeben und mit 10 g neutralem Aluminiumoxid (12,5 Gew.-% Wasser) überschichtet. Nach Probenaufgabe in 10 mL Toluol wurde mit 80 mL Heptan (1. Fraktion) und nach Zugabe von 5 mL Ethylacetat als Lösungsmittel mit 120 mL Methanol/Ammoniak (99:1) (2. Fraktion) eluiert.

Die 1. Fraktion enthält die PBDD/F, PAK und PBBz und wurde nach Probenteilung weiter aufbereitet. Die 2. Fraktion mit den Bromphenolen wurde über Natriumsulfat getrocknet, in Ethylacetat umgelöst und für die Derivatisierung bereitgestellt.

Florisilsäule

15 g Florisil (1 Gew.-% Wasser) wurden zu 60 mL Heptan in die Glassäule ($\varnothing = 1,6$ cm; Länge = 30 cm) gegeben und mit 10 g Natriumsulfat überschichtet. Nach Probenaufgabe in Heptan erfolgte die Elution mit 200 mL Heptan (1. Fraktion) und 200 mL Toluol/Diethylether (9:1) (2. Fraktion).

Die 2. Fraktion enthält die PBDD/F und wurde weiter aufbereitet.

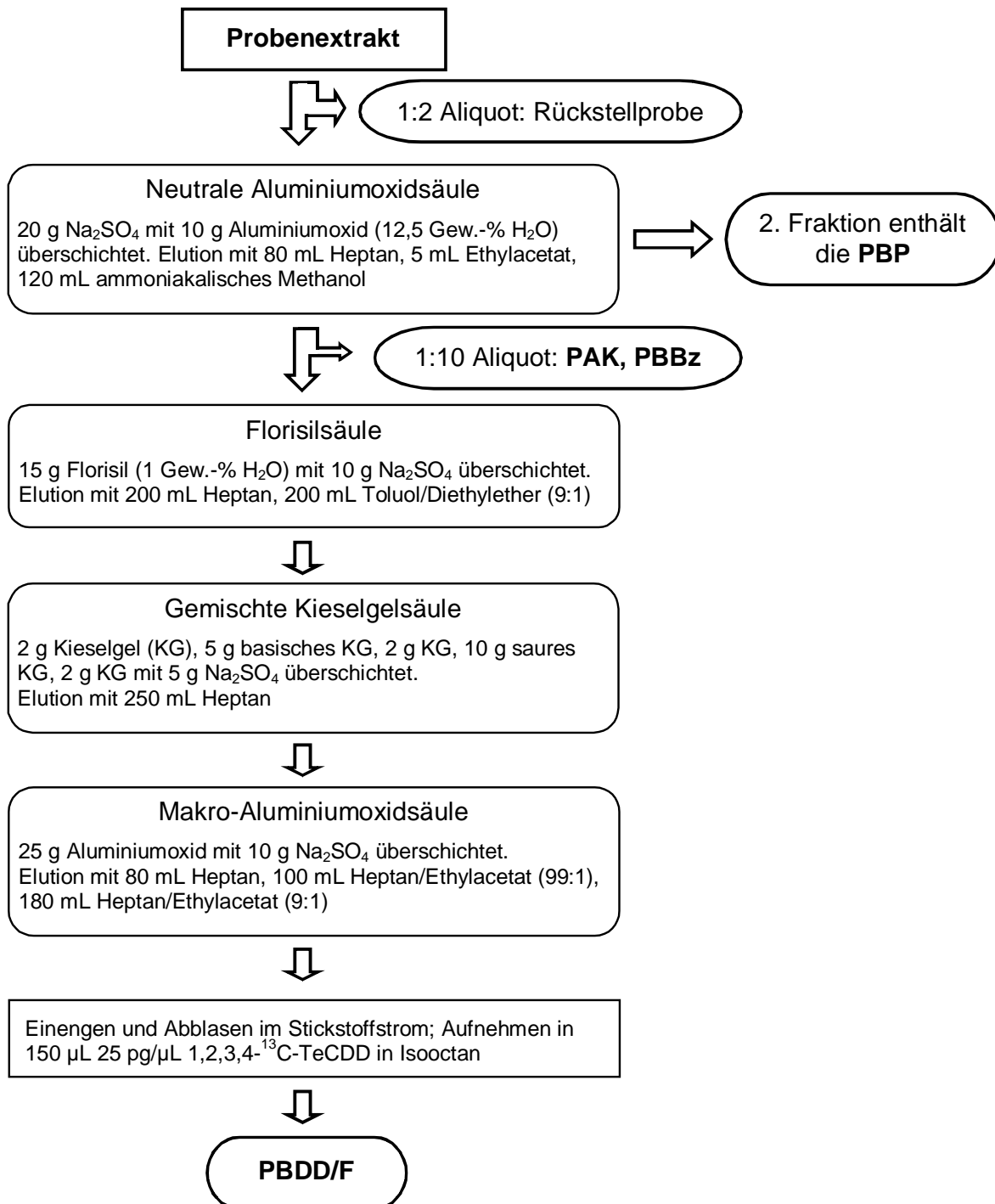


Abbildung 14: Schema der Probenaufbereitung für die Einzelstoffanalytik

Makro-Aluminiumoxidsäule

25 g Alumina B Super I wurden zu 60 mL Heptan in Glassäulen ($\varnothing = 1,6$ cm; Länge = 30 cm) gegeben und mit 10 g Natriumsulfat überschichtet. Nach Probenaufgabe in Heptan erfolgte die Elution mit 80 mL Heptan (1. Fraktion),

100 mL Heptan/Essigsäureethylester (99:1) (2. Fraktion) und 180 mL Heptan/Essigsäureethylester (9:1) (3. Fraktion).

Die PBDD/F befinden sich in der 3. Fraktion.

Gemischte Kieselgelsäule

Eine Glassäule ($\varnothing = 1,6$ cm; Länge = 30 cm) war von unten nach oben gefüllt mit:

- 2 g Kieselgel, neutral
- 5 g Kieselgel, basisch (33 % 1 m NaOH)
- 2 g Kieselgel, neutral
- 10 g Kieselgel, sauer (44 % konz. H_2SO_4)
- 2 g Kieselgel, neutral
- 10 g Natriumsulfat

Nach Konditionierung mit 100 mL Heptan und Probenaufgabe in Heptan, erfolgte die Elution mit 250 mL Heptan.

Bereitstellung zur GC/MS-Messung

Die Proben zur Bestimmung der PBP wurden in Ethylacetat umgelöst und auf 10 mL aufgefüllt. 1 mL Aliquote wurden mit 10 μL 100 ng/ μL PCP als internem Standard versetzt und derivatisiert.

Die Proben zur Bestimmung der PBBz und PAK wurden in 1 mL Meßkolben mit Isooctan überführt, mit Konzentrationen von 25 pg/ μL PCB-77 und 50 pg/ μL Benz[a]pyren-d12 als internen Standards.

Proben zur Bestimmung der PBDD/F wurden im Stickstoffstrom zur Trockene abgeblasen und in 150 μL 1,2,3,4- ^{13}C -TeCDD in Isooctan als internem Standard aufgenommen.

Derivatisierung der Bromphenole

Die in Ethylacetat umgelösten Bromphenole wurden vor der gaschromatographischen Bestimmung zur Erhöhung der Flüchtigkeit zum Methyl- oder Ethylether derivatisiert.

Methylierung

Zur Probe in 1 mL Ethylacetat wurden 200 µL TMSH (0,2 m Trimethylsulfoniumhydroxid in Methanol) gegeben. Entsprechend wurden die Standards parallel derivatisiert. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung in ein dickwandiges Reaktionsgefäß überführt und 20 min im Trockenschrank bei 100 °C temperiert (Syhre et al. 1994).

Ethylierung

Zur Probe in 1 mL Ethylacetat wurden 200 µL Essigsäureanhydrid gegeben und 30 min bei Raumtemperatur belassen (Pieper 1994).

4.3.3 Gaschromatographische Verfahren

Zur Methodenentwicklung sowie für qualitative und quantitative Bestimmungen wurden zwei GC/MS Systeme eingesetzt: ein HP 5890 Series II Gaschromatograph mit HP 5970 B MSD (mass selektive detector, Hewlett Packard) und Kalt-aufgabesystem (KAS 2, Gerstel) sowie ein GC-17, QP 5050 (Shimadzu). Für die Substanzidentifizierung wurde die GC/MS Kopplung mit Elektronenstoßionisation im Full Scan Mode (100 - 920 amu) am GC/MS der Fa. Shimadzu genutzt. Die grundlegenden Meßparameter sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: GC/MS-Parameter der Screeninganalysen

| | |
|--------------------------|--|
| Gaschromatograph | GC-17A mit Autosampler AOC-20i (Shimadzu) |
| Detektor | QP 5050A (Shimadzu) |
| Injektortemperatur | 80 °C (90 s); 250 °C/min; 280 °C (10 min) |
| Trennkapillare | db-1 ht; Länge: 30 m, i.D.:0,25 mm, Filmdicke: 0,1 µm |
| Ofentemperatur | 60 °C (4 min); 20 °C/min; 200 °C; 10 °C/min; 350 °C (15 min) |
| Transferline | 280 °C |
| Injektionsvolumen | 2 µL (splitless) |
| Flußrate | 1 mL/min |
| Trärgas | Helium (4.6) |
| Kopfdruck [kPa] | 51,4 (4 min); 6,9 kPa/min; 103,3; 3,7 kPa/min; 157 (15 min) |
| Elektronenstoßionisation | 70 eV |

Die Identifizierung einzelner Substanzen erfolgte mit Hilfe der internen Massenspektrenbibliotheken des National Institute of Standard & Technology (NIST-Library) und wurde über den Vergleich mit Referenzstandards verifiziert. Die Quantifizierung erfolgte über die Methode der internen Standardisierung anhand geeigneter Verbindungen.

Geräte und Meßparameter der Einzelbestimmungen

Für die gaschromatographische Trennung der Verbindungen wurden unpolare Trennkapillaren, db-1 ht, db-5 ms sowie db-5 ht (J&W Durabond™; Scientific, Kingstown) verwendet. Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit wurden die Bestimmungen der PBDD/F, PBBz, PBP und PAK im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) durchgeführt. Zur Kontrolle der Probenaufarbeitung wurden parallel zu jeder Probenserie Standards aufgearbeitet und die Wiederfindung aller Einzelsubstanzen der jeweiligen Verbindungsklasse bestimmt.

Bestimmung der PBDD/F

Die Geräteparameter entsprachen den Angaben in Tabelle 11. Die Quantifizierung der PBDD/F erfolgte unter Verwendung von 1,2,3,4-¹³C-TeCDD als internem Standard extern, da nur TeBDD/F als ¹³C-markierte Standards zur Verfügung standen. Für die externe Kalibrierung wurden Standardlösungen in einem Konzentrationsbereich von 5 bis 1.000 pg/μL verwendet. Die Korrelationskoeffizienten lagen zwischen 0,925 und 1,0.

Zur Kontrolle der Probenaufarbeitung wurden die Wiederfindungen der ¹³C-TeBDD/F bestimmt, die zwischen 62 und 129 % lagen. Die Werte für die einzelnen Proben sind dem Anhang zu entnehmen (Tabelle A 6, S. 139, ff.). Die Werte entsprechen im Rahmen der Isotopenverdünnungsmethode den Anforderungen an die Wiederfindung gemäß US-EPA Methode 1613 (25 - 150 %) sowie der VDI-Richtlinie 3499 (über 50 %) für PCDD/F.

Bestimmung der PBP, PBBz und PAK

Ausgehend von den allgemeinen Geräteparametern in Tabelle 11 wurden die in Tabelle 12 aufgeführten GC/MS-Parameter eingesetzt. Die quantitative Bestimmung aller Substanzklassen erfolgte mittels externer Kalibrierung unter Verwen-

derung von PCP (PBP), PCB-77 (PBBz) sowie Benzo[a]pyren-d₁₂ (PAK) als interne Standards. Die Konzentrationen der Standards lagen in einem Bereich von 1 bis 1.000 pg/μL.

Tabelle 12: Modifizierte GC/MS-Parameter der PBP, PBBz und PAK

| | |
|--------------------|---|
| Trennkapillaren | db-5 ht; Länge: 30 m, i.D.:0,25 mm, Filmdicke: 0,1 μm db-5 MS; Länge: 30 m, i.D.:0,25 mm, Filmdicke: 0,25 μm |
| Temperaturprogramm | 60 °C (6 min); 20 °C/min; 200 °C; 10 °C/min; 300 °C (5 min), Polybromierte Phenole (PBP) |
| Temperaturprogramm | 50 °C (7 min); 20 °C/min; 160 °C; 10 °C/min; 300 °C (5 min), Polybromierte Benzole (PBBz) |
| Temperaturprogramm | 60 °C (3 min); 10 °C/min; 300 °C (3 min), Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) |

Richtlinien zur Identifizierung und Quantifizierung

Zur Identifizierung wurden folgende Kriterien eingehalten:

1. Die Retentionszeit stimmt mit der Standardsubstanz überein oder weist eine Abweichung von maximal ± 2 s auf. Bromhomologe Verbindungen ohne entsprechenden Standard werden in dem zugehörigen Retentionszeitfenster registriert.
2. Das betrachtete Molekül- oder Fragmention hat die für die Verbindung charakteristische Masse.
3. Die in dem Molekül- oder Fragmention auftretende Intensitätsverteilung der Isotope entspricht mit einer maximalen Abweichung von ± 15 % dem theoretischen Wert.

Die Kriterien 1. bis 3. mußten für eine Identifizierung der bromorganischen Verbindungen erfüllt sein, bei der Bestimmung der PAK galten 1. und 2. als maßgebend. Waren die Kriterien nicht vollständig erfüllt, so wurde der entsprechenden Substanz "nicht nachweisbar" (n.n.) zugeordnet. Erfüllte ein Signal im Fragmentogramm die Kriterien, war aber hinsichtlich der Intensität unterhalb der Bestim-

mungsgrenze, so wurde die Bezeichnung "kleiner Bestimmungsgrenze" (<BG) gewählt.

Bei der Quantifizierung wurden darüber hinaus noch folgende Aspekte berücksichtigt:

4. Die niedrigste Kalibrierkonzentration wurde als Bestimmungsgrenze (BG) definiert. Der korrespondierende Flächenwert durfte in der Kalibrierung zu einer Konzentration führen, die maximal $\pm 20\%$ von der eingesetzten Konzentration abwich.
5. Wegen der Nichtlinearität der Kalibriergeraden, infolge des limitierten linearen Response-Bereiches des verwendeten Detektors, wurde jeweils für den hohen und niedrigen Konzentrationsbereich eine separate Kalibrierung erstellt und die nachgewiesenen Verbindungen im entsprechenden Bereich quantifiziert.

4.4 Sonstige analytische Verfahren

4.4.1 Anorganische Analytik

Elementbestimmung

Alle für die thermische Belastung vorgesehenen Probenmaterialien wurden in einer Mikrowellenapparatur mit HNO_3 , bzw. einer Kombination von H_2SO_4 und HNO_3 aufgeschlossen und ihre Metallgehalte anschließend mit Hilfe der ICP-OES und der Graphitrohr-AAS bestimmt.

0,6 g der bromorganischen Verbindungen sowie der Epoxid- und Phenolharze wurden eingewogen, mit 30 mL HNO_3 (65 %) versetzt und in drei Stufen in der Mikrowellenapparatur (Programm A) aufgeschlossen. Jeweils 0,5 g der Thermoplasten PE und PS sowie die in PE extrudierten Proben wurden eingewogen, mit 3 mL H_2SO_4 (96 %) sowie 10 mL HNO_3 (65 %) versetzt und in fünf Stufen aufgeschlossen (Programm B).

Mikrowellenapparatur (MDS 2000, CEM, Matthews, USA)**Programm A**

| | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|
| Leistung [Watt] | 630 | 630 | 630 |
| Druck [psi] | 40 | 80 | 125 |
| Druckaufbau [min] | 10 | 10 | 10 |
| Haltezeit [min] | 5 | 5 | 5 |

Programm B

| | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Leistung [Watt] | 283,5 | 283,5 | 283,5 | 283,5 | 283,5 |
| Druck [psi] | 20 | 40 | 80 | 120 | 160 |
| Druckaufbau [min] | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Haltezeit [min] | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Die Aufschlüsse wurden in einen Meßkolben überführt und mit 10 %iger Salpetersäure auf 50 mL aufgefüllt. Infolge einer Eintrübung nach Abkühlen der Lösungen wurden 10 mL mikrofiltriert (Porengröße 0,45 µm, Chromafil, Macherey-Nagel) und zur Messung bereitgestellt.

Parameter der Graphitrohr-AAS (Perkin Elmer AAS 1100 B)

| Element | Al | Cd | Cr | Cu | Pb | Ni | Sn | Zn |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pyrolyse - T [°C] | 1.700 | 700 | 1.650 | 1000 | 700 | 1.400 | 1.400 | 700 |
| Atomisierungs - T [°C] | 2.500 | 1.600 | 2.500 | 2.300 | 1.800 | 2.500 | 2.300 | 1.800 |
| Wellenlänge [nm] | 309,3 | 228,8 | 357,9 | 324,8 | 283,3 | 232,0 | 224,6 | 213,9 |

Parameter der ICP-OES (Jobin Yvon 70 Plus, Instruments S.A.)

| | |
|---------------------|---------------------------------|
| HF – Leistung: | 800 W |
| Zerstäuber: | Cross Flow; 2,7 bar |
| Meßmodus: | Simultan |
| Gasversorgung: | Argon (4.6), Stickstoff (5.0) |
| Carrier Gas (Ar): | 0,4 L/min |
| Coating Gas (Ar): | 0,3 L/min |
| Plasma Gas (Ar): | 12 L/min |
| Gitter: | Holographisch, 2.400 Striche/mm |
| Element/Wellenlänge | Fe / 259,94 nm |

Bestimmung des Bromgehaltes

Relevante Probenmaterialien, Soxhletextrakte sowie Fraktionen von der Dünnschichtchromatographie zur Isolierung des TBBP-S-*bis*-(dibrompropylether) wurden zur Bestimmung des Bromgehaltes im Sauerstoffstrom bei 950 °C verbrannt (Total Organic Halogen (TOX)-Analyzer, Abimed; Flußraten: 100 mL/min Argon innen, 60 mL/min O₂, außen). Die Verbrennungsgase wurden durch zwei Waschflaschen mit jeweils 20 mL eines Carbonatpuffers (2,3 mmol/L CO₃²⁻, 2,8 mmol/L HCO₃⁻, 4 mmol SO₃²⁻) geleitet. Der Bromidgehalt eines Aliquotes wurde mit der Ionenchromatographie bestimmt. Tabelle 13 gibt die Geräteparameter wieder.

Tabelle 13: Geräteparameter Anionenchromatographie

| | |
|--------------------|--|
| Ionenchromatograph | Metrohm 690 Ion Chromatograph |
| Anionensäule | Hamilton PRP-X 100 |
| Eluent | 2 mmol/L Phthalsäure, 10 % Aceton, pH 5,0 Leitfähigkeit 130 µS/cm |
| Fluß | 2 mL/min |
| Injektionsvolumen | 100 µL |

Bestimmung der Bromfreisetzung von TBBP-A

Zur Ermittlung der Bromfreisetzung von TBBP-A wurde dieses in der Verbrennungsapparatur (Kapitel 4.2, S. 33) thermisch belastet und die Verbrennungsgase in Vorlagen von 100 mL des Carbonatpuffers eingeleitet. Diese wurden in Abständen von 10 s (0-1 min), 20 s (1-3 min) und 60 s (3-10 min) gewechselt. In einem Aliquot der Absorptionslösung erfolgte die Bestimmung des Bromidgehaltes nach Kalibrierung einer Bromid-Elektrode (Tabelle 14) mit einem Präzisionsmeßgerät (Ionenmeter SA 720, Orion).

Tabelle 14: Technische Daten der Bromid-Elektrode

| | |
|-----------------------|---|
| Bromid-Elektrode | Modell 94-35, Orion, Boston, USA |
| Konzentrationsbereich | 5 * 10 ⁻⁶ bis 1 mol/L Bromid |
| pH-Bereich | 0 - 14 |
| Reproduzierbarkeit | ± 2 % |
| Probenvolumen | ca. 25 mL |

4.4.2 Identifizierung von Non Nen #52

Eine detaillierte Darstellung der Isolierung und Charakterisierung von Tetrabrom-bisphenol-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) als Flammschutzmittel in der Rückwand des TV-Gerätes (Sharp Color Television 2001G, Seriennummer: 511117) aus Israel ist bereits veröffentlicht (Dettmer et al. 1999). Die unter Isolierung und Identifizierung von Non Nen #52 dargestellten Ergebnisse (Kapitel 5.1.1, S. 50) entsprechen den in der Veröffentlichung aufgeführten chemisch-analytischen und spektroskopischen Methoden.

4.5 Entsorgung der Laborabfälle

Reinigung und Entsorgung unterliegen im Rahmen der Dioxin-Analytik einer besonderen Beachtung, da sonst die Sicherheit von Personen gefährdet ist, eine Kontamination von Arbeitsgeräten droht oder Abfälle nicht entsprechend den Anforderungen entsorgt werden (Ritterbusch 1993).

Glasgerätereinigung

Spitzkolben, in denen Lösungen zur Messung abgeblasen wurden, wurden zunächst mit Aceton gespült. Alle Glasgeräte wurden nach ihrem Einsatz mit anfallendem n-Heptan oder technischem Aceton gefüllt und für die Dauer von 5 Minuten in einem Ultraschallbad behandelt. Die weitere Reinigung erfolgte mit Detergentien und deionisiertem Wasser in einer Laborspülmaschine bei 95 °C.

UV-Behandlung

Kontaminierte Abfallösungen wurden gesammelt und am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Die Vorlage wurde in die Lösungsmittelabfälle entsorgt. Der Sumpf wurde mit Hilfe eines Hg-Mitteldruckstrahlers (TQ 150, Heraeus Instruments GmbH, λ_{max} : 254 nm) 60 Minuten bestrahlt. Bei der UV-Behandlung werden die PXDD/F photochemisch reduktiv dehalogeniert und dadurch abgebaut.

Entsorgung

Im Hinblick auf die polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane ist die systematische Erfassung und Entsorgung nötig. Als feste Abfälle wurden Extraktionshülsen, gebrauchte Adsorbentien, Faltenfilter, etc. gesammelt und entsorgt. In die Lösungsmittelabfälle gelangten die Spüllösungen mit schwacher Belastung sowie höherkontaminierte Abfalllösungen nach der UV-Behandlung.

Lösungsmittel- und feste Abfälle

Die Abfälle wurden durch das Dezernat für Sicherheit und Entsorgung an der TU Braunschweig über die Niedersächsische Gesellschaft für Sonderabfälle (NGS) von der Abfallverwertungs-Gesellschaft (AvG) in Hamburg durch Hochtemperaturverbrennung entsorgt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Analytische Untersuchungen der FSM

5.1.1 Isolierung und Identifizierung von Non Nen #52

Im Rahmen einer Fallstudie (de Boer et al. 1998) wurde bei der Quantifizierung von Flammschutzmitteln in einem gebrauchten Fernseher aus Israel (Sharp Color Television 2001 G) eine bis dato in der analytischen Fachliteratur nicht beschriebene bromorganische Verbindung entdeckt. Die Identifizierung einer unbekannten Verbindung in Polymeren ist ein typisches Problem der Additivanalytik, die im Gegensatz zur rein quantitativen Bestimmung eine spezifische Analytik erfordert (Freitag 1993).

Durch die Kombination chemisch analytischer und spektroskopischer Methoden wurde die als Flammschutzmittel eingesetzte Verbindung ermittelt. Die Identifizierung und Charakterisierung von Tetrabrombisphenol-S-*bis*-(2,3-dibrompropyl-ether), Non Nen #52, in der Rückwand des Fernsehers zeigt die erforderliche Vernetzung analytischer und spektroskopischer Methoden für den Fall, daß das Flammschutzmittel weder im Rahmen der Routineanalytik mit käuflichen Referenzstandards erfaßt werden kann noch spektroskopisch charakterisiert ist. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt.

Voruntersuchungen

Einige Verfahren wie die UV/Vis- und IR-Spektroskopie ermöglichen die direkte Bestimmung von Additiven ohne Trennung vom Werkstoff (Freitag 1993). Mit einem Bromgehalt von 2,7 % wies die Rückwand jedoch einen FSM-Anteil auf, der für die direkte Bestimmung mit der IR-Spektroskopie zu gering war. Die Abtrennung und Isolierung vom Kunststoff war somit unumgänglich.

Zur optimalen Extraktion ist die Kenntnis des Konstruktionswerkstoffes vorteilhaft. Hinweise auf das eingesetzte Material geben Schnelltests (Braun 1978). Die Identifizierung des Kunststoffes der TV-Rückwand als Polypropylen gelang somit

durch Voruntersuchungen (Tabelle 15), deren Ergebnisse durch spezifische Valenz- und Deformationsschwingungen der CH₂- und CH₃-Gruppen in der FT-IR-Spektroskopie ([KBr], $\nu = 2962$ (s); 2922 (s); 2882 (m); 2844 (m); 1465 (m); 1381 (m); 1173 (w); 1006 (w); 978 (w) cm⁻¹) gestützt wurden. Weitere Tests wie das Brandverhalten, die Pyrolyse und die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben demgegenüber keine verwertbaren Informationen.

Tabelle 15: Voruntersuchungen (Braun 1978)

| Prüfung | Ergebnis | Potentielle Kunststoffe |
|------------------------|--|--|
| Schwimm-Sink-Verhalten | Dichte: 0,95 – 0,978 g/cm ³ | PE-HD, PP, Polybutylen, Polyisobutylen, Naturkautschuk |
| Thermisches Verhalten | Deformation: 160-170 °C | PP |

Mit Toluol als geeignetem Lösungsmittel zur Extraktion von Polypropylen wurden 86 % des organisch gebundenen Broms aus der TV-Rückwand extrahiert. Da das Non Nen #52 auch nach Eintropfen in Essigsäureethylacetat in Lösung blieb, waren sowohl reaktive als auch polymere Flammenschutzmittel weitestgehend auszuschließen. Durch die Extraktion und das Ausfällen des koextrahierten Polymers wurde eine Additivmischung isoliert, die 12 Gew.-% der Rückwand ausmachte.

Chromatographie

Eine der preiswertesten und schnellsten Methoden der Additivanalytik ist die Dünnschichtchromatographie (DC), mit der unterschiedliche Kunststoffadditive qualitativ und quantitativ bestimmt werden (Freitag 1993). Zur Isolierung der bromorganischen Verbindung wurde daher die präparative Dünnschichtchromatographie eingesetzt, die bei der Auftrennung der Additivmischung zunächst Fraktionen mit unterschiedlichen Bromgehalten ergab (Abbildung 15). Diesen Fraktionen wurden unter Anwendung der HPLC/MS unterschiedliche Bromierungsgrade zugeordnet, die zur Isolierung der am höchsten bromierten Spezies mittels präparativer HPLC und Säulenchromatographie führte.

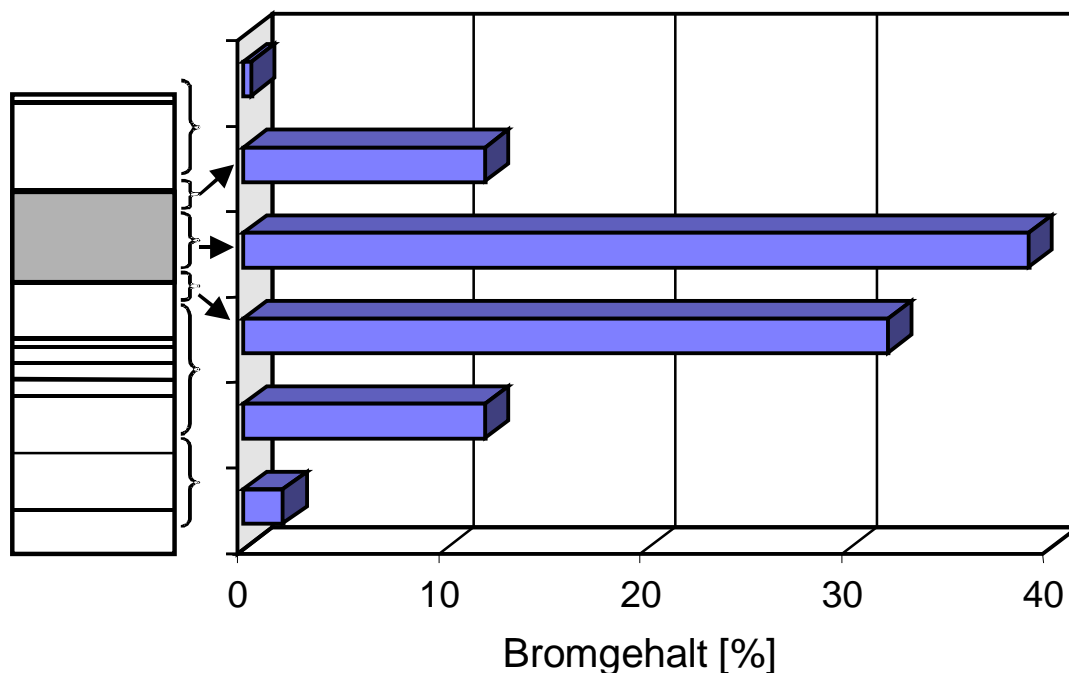


Abbildung 15: Trennung der Additivmischung aus der TV-Rückwand an einer präparativen Kieselgelplatte (100 * 20 cm, Glas, Silicagel 60 F) mit n-Heptan/Ethylacetat (6,5 : 3,5); Plattenbild (254 nm) und Bromgehalt der Fraktionen

Direkteinlaß MS, GC/MS, Py-GC/MS, HPLC/MS

Die Massenspektroskopie (MS) wird zur Identifizierung und Strukturaufklärung von Kunststoffadditiven nach deren Isolierung eingesetzt (Freitag 1993). Zur Identifizierung von Non Nen #52 war die MS (EI, PCI) nicht hinreichend aufschlußreich. Das Massenspektrum wies zwar zahlreiche bromhaltige Fragmentcluster auf (Abbildung 16), ohne Kenntnis von Struktur und Bromierungsgrad, zudem in einer Mischung unterschiedlich bromierter Spezies, waren diese nicht eindeutig zuzuordnen. Die Massenspektren wurden erst im Zusammenhang mit der bestimmten, symmetrischen Substruktur aus der NMR-Spektroskopie interpretierbar, ein direkter Hinweis auf die Sulfongruppe im Molekülzentrum blieb indes aus.

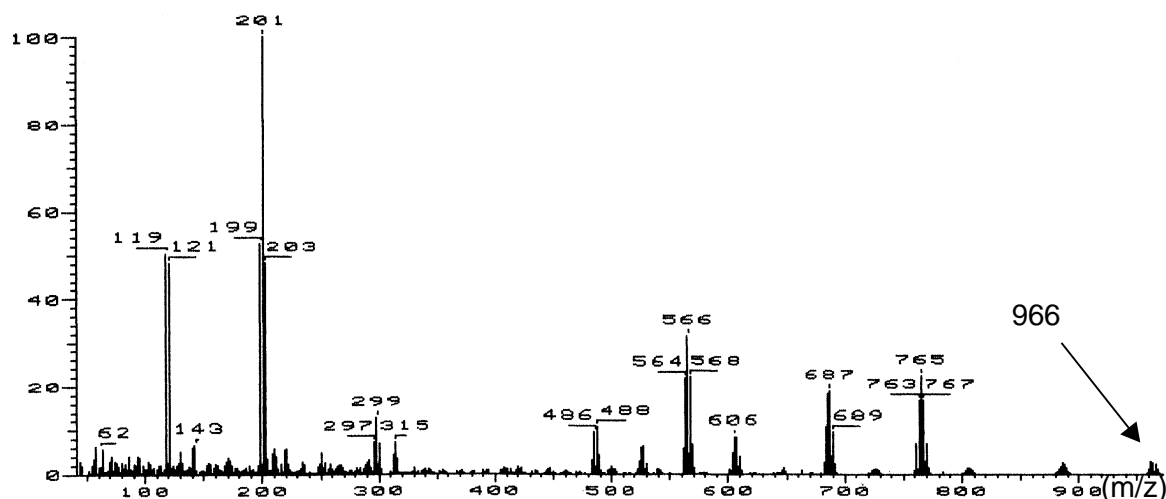


Abbildung 16: Direkteinlaß Massenspektrum (EI) von Non Nen #52 aus dem lösungsmittelfreien Rohextrakt

Für hinreichend flüchtige Polymeradditive sind gaschromatographische Verfahren zum qualitativen und quantitativen Nachweis Stand der Technik (Freitag 1993). Zur Bestimmung einer Reihe von Flammschutzmitteln, wie z. B. bei PBB und PBBz, werden diese Verfahren auch regelmäßig eingesetzt (Richter et al. 1997). Aus dem Rohextrakt war Non Nen #52 mittels gekoppelter GC/MS (EI/NCI) jedoch nicht nachweisbar. Insofern ist anzunehmen, daß die Volatilität unter den gegebenen Bedingungen unzureichend war. Eine Reihe typischer bromorganischer Flammschutzmittel für PP wie PBDPE schloß dieses Ergebnis nichtsdesto trotz aus (Troitzsch 1993, Great Lakes 1995).

Nach Anwendung der Pyrolyse-GC/MS, einer Standardmethode der Polymer- und Additivanalytik (Freitag 1993), wurden von der internen Spektrendatenbank eine Reihe plausibler Pyrolyseprodukte von Non Nen #52 vorgeschlagen, u.a. Dibrompropen, Mono- sowie Dibromphenol, Brombenzofuran, Brom-2-methylbenzofuran und Dibrom-2,3-dihydroinden. Die Frage nach dem zentralen Bereich zwischen den symmetrischen Teilstrukturen blieb gleichwohl unbeantwortet.

Die HPLC ist durch die Erfassung polarer und hochmolekularer Substanzen die gebräuchlichste Methode der Polymeradditivanalytik (Freitag 1993), die auch zur Identifizierung von FSM eingesetzt wird (Rieß u. Eldik 1998). Nach Voruntersu-

chungen mittels HPLC/UV(DAD) wurden die Bestandteile der DC-Fractionen mit der gekoppelten HPLC/MS untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Bromierungsgrade in den DC-Fractionen ermittelt, auf deren Basis die Isolierung der am höchsten bromierten Spezies durch präparative HPLC und Säulenchromatographie gelang (Abbildung 17). Die HPLC/MS bestätigte das Vorliegen einer Homologenreihe mit tetra- bis octabromierten Spezies mit Bromclustern bei m/z 966, 886, 809, 729 und 649.

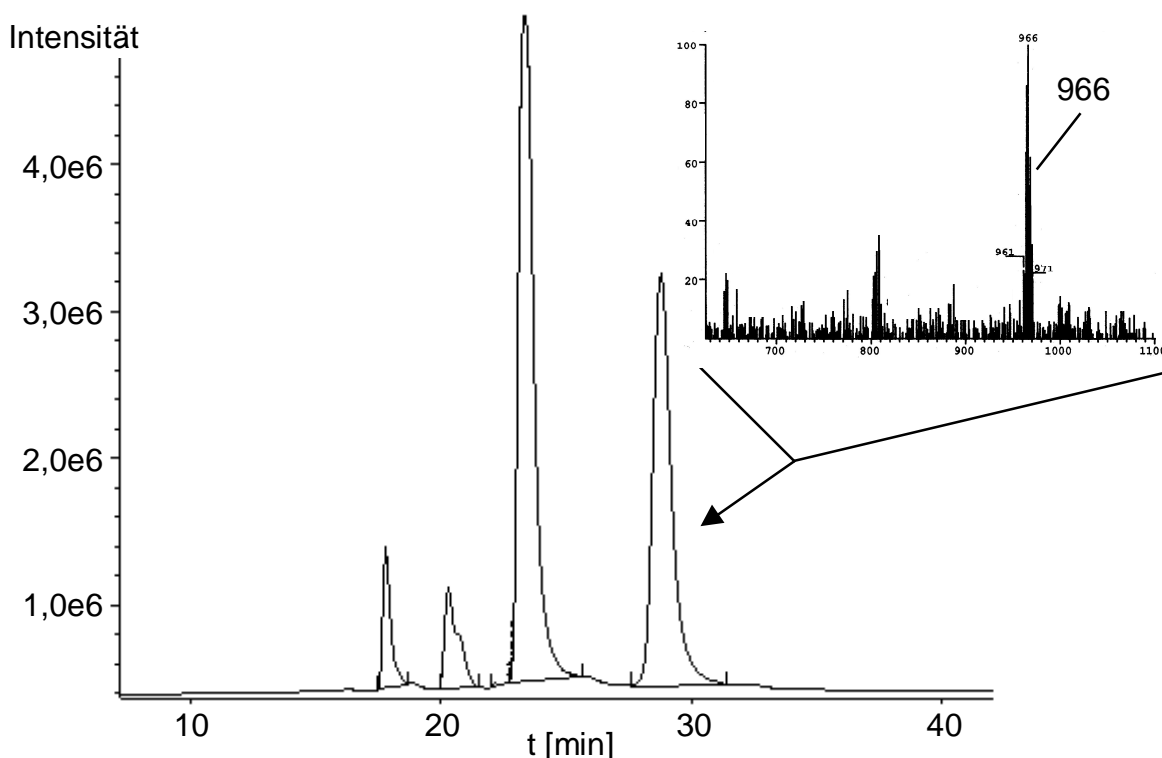


Abbildung 17: HPLC/UV-Chromatogramm mit HPLC/MS-Fragmentogramm des Bromclusters bei m/z 966 von Non Nen #52.

NMR-Spektroskopie

Mit der im Rahmen der Additivanalytik atypischen Kernresonanzspektroskopie wurden brauchbare Schlußfolgerungen auf die zu ermittelnde chemische Struktur von Non Nen #52 erzielt. Aus dem ^1H -NMR war ein Verhältnis von 5 zu 2 der aliphatischen zu den aromatischen Protonen abzuleiten, bei nur einem Typ aromatischer Protonen und einer ungewöhnlichen Spinkopplung der aliphatischen Protonen. Demgegenüber waren sieben Typen von Kohlenstoffatomen im ^{13}C -NMR

zu erkennen (Abbildung 18). Aus den chemischen Verschiebungen sowie der Kombination von DEPT-Spektrum (135°) und C-H Korrelation wurde eine symmetrische Substruktur, 1,3-dibrom-2-(2,3-dibrompropoxy)benzen abgeleitet, die mit den MS Spektren im Einklang stand.

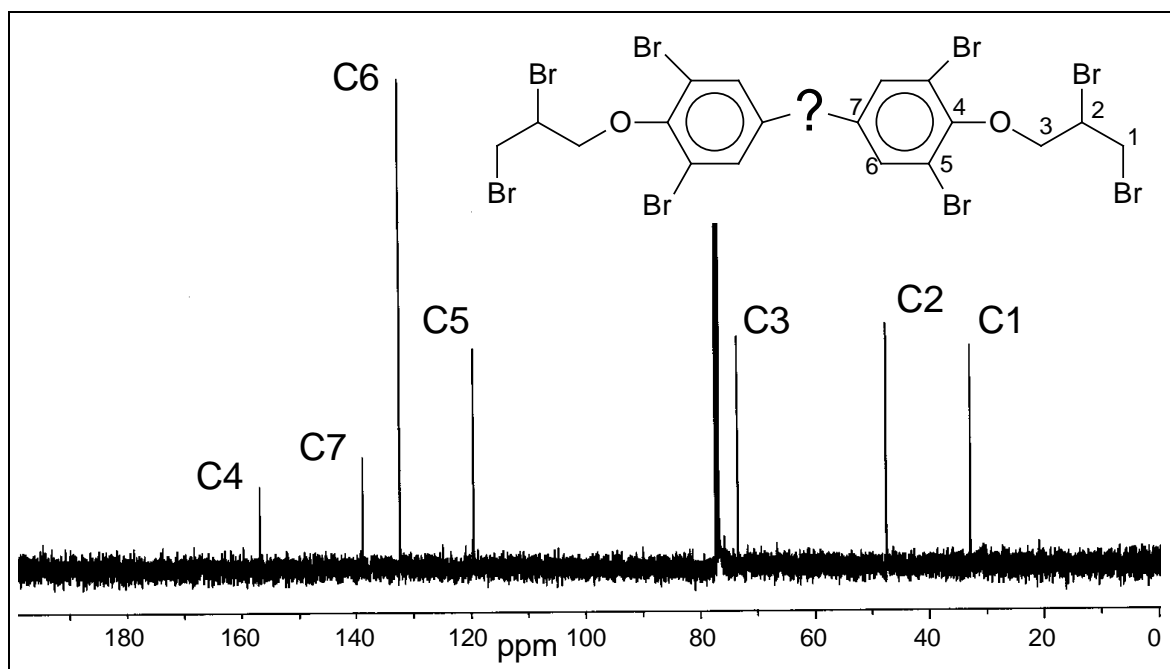


Abbildung 18: ^{13}C -NMR und symmetrische Substruktur von Non Nen #52

Eine Literaturrecherche über den Chemical Abstract Service (CAS) mit dieser Substruktur ergab Hinweise auf japanische Patente zu Tetrabromobisphenol-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) als bromorganisches Flammenschutzmittel für Polypropylen. Das TBBP-S Derivat besitzt eine Molekülmasse von 965,5 u und ließ sich in Einklang zu den bislang erhaltenen Daten bringen, obgleich spektroskopische Daten über die Verbindung weiterhin fehlten.

Elementanalytik

Einige bromorganische Flammenschutzmittel enthalten außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Brom auch Stickstoff oder Phosphor wie 1,2-*bis*-(Tetrabromphthalimido)ethan oder Tris(dibrompropyl)phosphat. Beide Elemente lagen nicht vor. Während die Elementaranalyse Stickstoff ausschloß, wurde der Phosphoran-

teil mit Hilfe der ICP-OES als kleiner 0,01 % bestimmt. Allerdings wurden bei der ICP-OES 0,44 % Antimon in der Rückwand erfaßt, das aus dem als Synergist beigesetzten Antimontrioxid stammt.

Nach dem Hinweis auf die Sulfongruppe wurden nach oxidativer Verbrennung 1,67 % Schwefel (theor. 3,32 %) mittels Ionenchromatographie bestimmt. Der Schwefel blieb zuvor unentdeckt, da die Absorptionslösungen zum Reduzieren des bei der thermischen Belastung entstehenden Broms Na_2SO_3 enthielten.

UV/Vis-, IR-Spektroskopie (FT-IR)

Im Vergleich mit anderen Methoden spielt die UV/Vis-Spektroskopie bei der Additivanalytik außer zur Produktions- und Qualitätskontrolle eine untergeordnete Rolle (Freitag 1993). Die mit UV/Vis-Spektroskopie ermittelten Absorptionsmaxima und spezifischen molaren Extinktionskoeffizienten von Non Nen #52 brachten demzufolge auch keine verwertbaren Strukturinformationen.

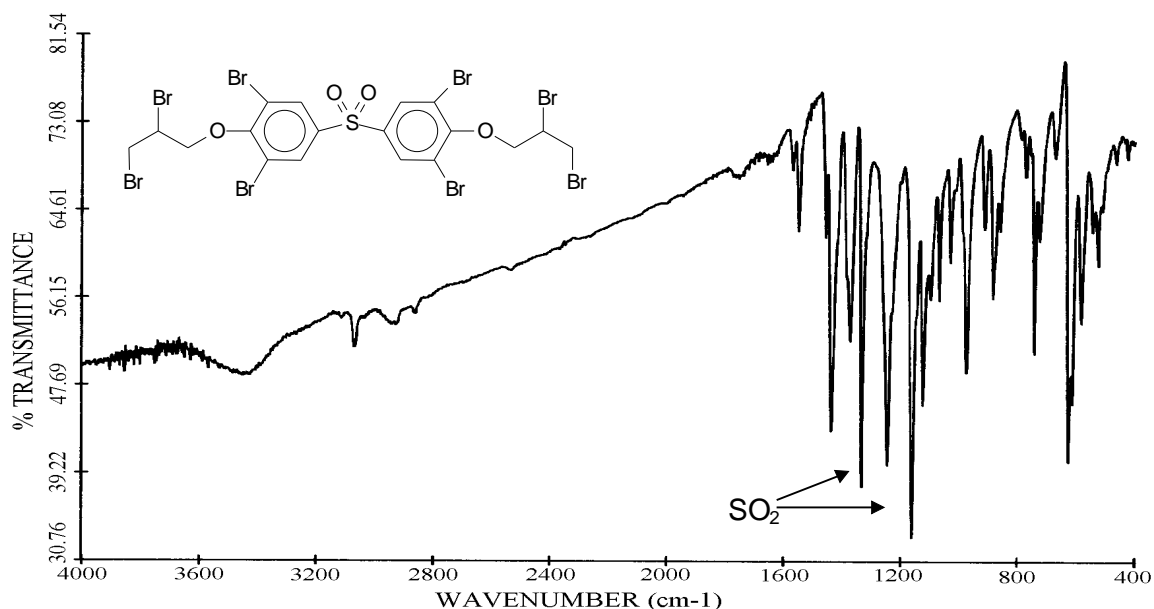


Abbildung 19: FT-IR [KBr] Spektrum des isolierten Non Nen #52 mit Sulfonabsorptionsbanden bei 1333 und 1160 cm^{-1} .

Zahlreiche IR-Referenzspektren wurden zur Identifikation von Polymeradditiven wie Flammschutzmitteln publiziert (Hummel u. Scholl 1981). Da spektroskopische Daten zu Non Nen #52 jedoch nicht vorlagen, erbrachte auch die Auswertung des IR-Spektrums nur unzureichende Informationen. Nach den Hinweisen aus der CAS Recherche auf die Sulfongruppe in Non Nen #52 wurden mit der Infrarot-Spektroskopie starke Valenzschwingungen im Fingerprintbereich ausgemacht, die auf eine entsprechende Sulfongruppe hindeuteten (Abbildung 19).

Zusammenfassung

Die wesentlichen Schritte zur Identifizierung von Non Nen #52 in der Rückwand des Fernsehers sind in Abbildung 20 zusammengefaßt. Zum eindeutigen Nachweis, daß es sich bei dem vorliegenden Flammschutzmittel um TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) handelt, wurde die Verbindung ausgehend vom Bisphenol-S in drei Stufen synthetisiert (Abbildung 21) und die spektroskopischen Daten verglichen (Dettmer et al. 1999). Zusätzlich wurde eine Probe von Non Nen #52 der Fa. Marubishi erhalten, die die spektroskopischen Ergebnisse bestätigte.

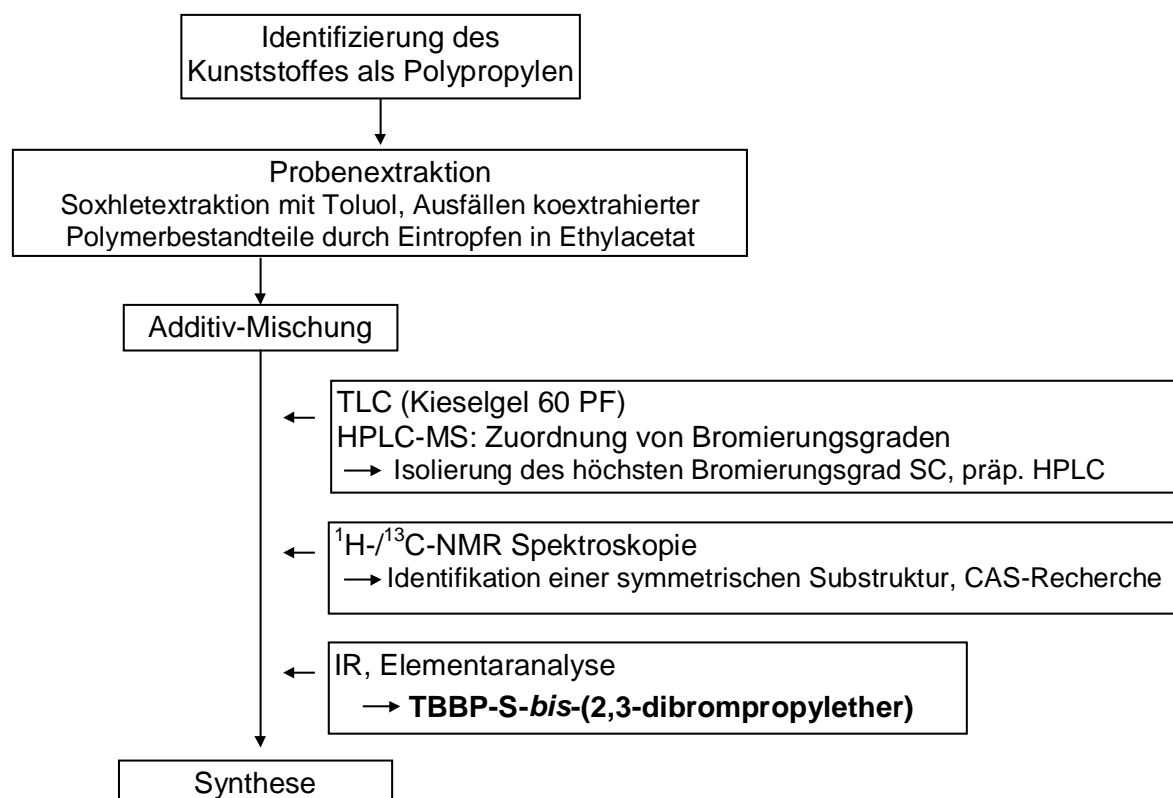


Abbildung 20: Wesentliche Schritte zur Identifizierung von Non Nen #52

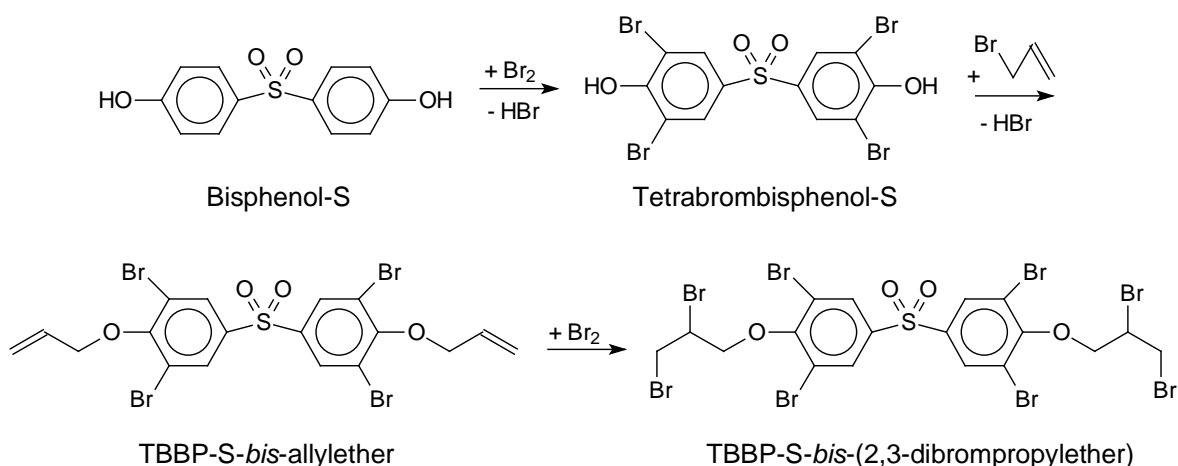


Abbildung 21: Synthese von TBBP-S-bis-(2,3-dibrompropylether) ausgehend von Bisphenol-S (Dettmer et al. 1999)

Mit der Kernresonanzspektroskopie lieferte ein Verfahren einen wesentlichen Beitrag zur Identifizierung des Flammschutzmittels, das in der Routineanalytik von FSM ansonsten unbedeutend ist. Die Schwierigkeit, eine spektroskopisch nicht charakterisierte Verbindung mit der üblichen instrumentellen Analytik zu identifizieren, zeigt die Notwendigkeit die eingangs im Kapitel „Analytik von Flammschutzmitteln“ (S. 8) vorgestellte Vorgehensweise zur FSM-Analytik, um die klassischen Methoden der Strukturaufklärung zu erweitern.

5.1.2 Entwicklung eines Screeningverfahrens

Infolge der unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen bromorganischen Flammschutzmittel existiert keine universell anwendbare, instrumentelle Methodik zu deren Identifizierung. Fehler bei der Probenaufbereitung und Auswahl der instrumentellen Analytik wären jedoch durch ein Screeningverfahren zu Beginn der Analytik weitestgehend zu verhindern. Zu diesem Zweck wurde, alternativ zur Py-GC/MS (Miekisch 1996), die Eignung der Dünnschichtchromatographie (DC) als einer der schnellsten Methoden der Polymeradditivanalytik als Screeningverfahren auf bromorganische FSM geprüft.

Trennparameter einer Reihe von Polymeradditiven sind in Standardwerken enthalten. Die für bromorganische Flammschutzmittel angegebenen Parameter

(Schindlbauer u. Dokuzovic 1975, Zitko 1994) sind jedoch auf wenige Verbindungen beschränkt und berücksichtigen nicht die Einstellung der Aktivität der Sorbensoberfläche. Dies ist aber für die verwendeten gering- oder unpolaren Fließmittel von erheblicher Bedeutung (Frey u. Zieloff 1993). Aktivierung und Konditionierung der DC-Platten müssen für reproduzierbare Retentionsfaktoren R_f gewährleistet sein. Des weiteren wäre eine spezifische Nachweisreaktion auf das Brom der FSM als Unterscheidungsmerkmal zu anderen Additiven interessant.

Tabelle 16: Nachweisreagenzien, bzw. -verfahren

| Reagenz/Verfahren | Reaktion auf |
|---------------------------|---|
| Tollens-Reagenz (TR) | halogenhaltige oder allgemein reduzierende Verbindungen |
| Silbernitrat-Reagenz (Ag) | halogenhaltige Verbindungen |
| KI/Stärke (KIS) | Peroxide, Sulfoxide, bromhaltige Barbiturate und Ureide |
| Wursters Rot (WR) | Peroxide, Steroide, Triazine, halogenhaltige Verbindungen wie bromhaltige Hypnotika |
| Fluorescein (F) | bromhaltige Hypnotika |
| H_2SO_4/Cr_2O_7 | allgemein oxidierbare Substanzen |
| I_2 | Organika (reversible Anlagerung) |
| UV _{254 nm} | Quenching des anorganischen Fluoreszenzindikators |
| UV _{366 nm} | Substanzen mit nativer Fluoreszenz |

Nachweisreagenzien und -reaktionen für bromorganische FSM

Neun bromspezifische und unspezifische Reagenzien bzw. Verfahren wurden zum qualitativen Nachweis der 16 bromorganischen Flammenschutzmittel getestet (Tabelle 16). Erwartungsgemäß war die reversible Anlagerung von Iod und das Fluoreszenzquenching als unspezifische Verfahren gut zum Nachweis der FSM geeignet, wohingegen die halogenspezifischen Reagenzien sehr unterschiedlich auf einzelne FSM reagierten. Die Aufstellung der Verbindungen und die subjektive Einschätzung der Farbintensität ist dem Anhang zu entnehmen (Tabelle A 2, S.135).

Unter den bromspezifischen Reagenzien waren die photochemischen Entwicklungsverfahren (Ag, KIS, WR) grundsätzlich sehr praktikabel, da es im Gegensatz

zu den thermischen Verfahren (TR, F) nicht zu Verfärbungen und zum Aufbrechen der Sorbensschicht kam. Die besten Resultate zum Nachweis der untersuchten FSM zeigten die Sprühlösungen mit dem Silbernitrat (TR und Ag) sowie Wursters Rot. Der Nachweis durch die violette Färbung des Iod/Stärke-Komplexes gelang demgegenüber ebenso wie der Umsatz des Fluoresceins zu roten Eosin vergleichsweise schlecht. Nur in Einzelfällen trat eine deutliche Färbung auf, wie z. B. beim TBBP-S (KIS) oder Hexabromcyclododecan (F). Generell Schwierigkeiten bereiteten flüchtige FSM, wie z. B. Brombenzole, die nur vereinzelt nachzuweisen waren, sowie DeBDPE aufgrund der geringen Löslichkeit in den organischen Solventien.

Unter den unspezifischen Verfahren waren die reversible Anlagerung von Iod und das Fluoreszenzquenching des anorganischen Indikators bei 254 nm zur Substanzidentifikation geeignet. Beide Verfahren werden üblicherweise zum Nachweis von Polymeradditiven genutzt (Freitag 1993). Kaum Fluoreszenzquenching zeigten die rein aliphatischen FSM wie Tris(dibrompropyl)phosphat. Einen zusätzlichen Hinweis mit einer deutlichen Eigenfluoreszenz gab Tetrabromphthalsäureanhydrid.

Die Kombination eines spezifischen Verfahrens wie der acetonhaltigen AgNO_3 -Lösung (Ag) mit dem Fluoreszenzquenching auf Kieselgel 60 F weist die 16 untersuchten bromorganischen FSM sicher nach.

Retentionsfaktoren der untersuchten FSM

Für die Bestimmung der Retentionsfaktoren wurde Wursters Rot und die acetonhaltige AgNO_3 -Lösung (Ag) auf Kieselgel 60 F mit Konzentrationszone eingesetzt. Tabelle 17 enthält die hR_f -Werte ($\text{hR}_f = 100 * R_f$) der FSM mit den verschiedenen Fließmitteln. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf Detailangaben zu Doppel- und Mehrfachflecken u.a.m. verzichtet. Zu erkennen waren beispielsweise drei Flecken bei Hexabromcyclododecan, die auf die drei Isomere zurückzuführen sind (Zitko 1994). Die Mehrzahl der bromorganischen Verbindungen sind bei Anwendung der Dünnschichtchromatographie nach Gebrauch von zwei unter-

schiedlichen Fließmitteln eindeutig voneinander zu unterscheiden. Dies ist zur Absicherung der Identität auf der DC ohnehin erforderlich (Freitag 1993).

Deutlicher Vorteil des Verfahrens ist der einfache und schnelle Nachweis der FSM, auch von nicht gaschromatographierbaren, additiven, oligomeren oder polymeren FSM wie TBBP-A-dibrompropylether, TBBP-A-Carbonatoligomer oder Polydibromstyrol. Nur wenige FSM sind untereinander schlecht zu unterscheiden, wie Diphenylether, Biphenyle, Pentabromtoluol und Hexabrombenzol, da deren hR_f -Werte dicht beieinander liegen. Diese Verbindungen bereiten jedoch bei der üblichen instrumentellen Analytik (GC, GC/MS) keine Schwierigkeiten.

Tabelle 17: hR_f -Werte der FSM aus Doppelbestimmungen bei verschiedenen Fließmitteln auf Kieselgel 60 F mit Konzentrierungszone

| | Hp/A 10:1 | Cy/DC 80:20 | T/Hx 25:75 | Hp/EE 10:3 | Hp/EE 40:60 | T/EE 95:5 |
|---|--------------|----------------|---------------|---------------|----------------|--------------|
| Bis(tribromphenoxy)ethan | 0 | 31,3 | 57,2 | 59,7 | 67,2 | 70,3 |
| TBBP-A- <i>bis</i> -(2,3-dibrompropylether) | 28,5 | 15,9 | 36,4 | 50,1 | 65,8 | 70 |
| TBBP-A-Carbonatoligomer | 6,4 | 0,9 | 2,2 | 22,6 | 61,2 | 31,2 |
| Polydibromstyrol | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 77,1 |
| Hexabromcyclododecan | 21,2 | 11 | 31 | 48,5 | 64,2 | 68,3 |
| Tetrabromphthalsäureanhydrid | 0 | 0 | 2 | 4,8 | 22,7 | 21,6 |
| Hexabrombiphenyl | 54,1 | 50,4 | 62,7 | 58,7 | 65,6 | 69,6 |
| Octabrombiphenyl | 49,7 | 50,4 | 59,8 | 55,1 | 64,3 | 69,9 |
| Pentabromdiphenylether | 48 | 44,5 | 57,9 | 55,1 | 64,6 | 68,9 |
| Octabromdiphenylether | 49,3 | 47 | 58,5 | 55,1 | 64,9 | 70,1 |
| Decabromdiphenylether | 44,2 | 46,3 | 56,9 | 53 | 64,3 | 69,2 |
| Tris(dibrompropyl)phosphat | 1,6 | 0 | 0 | 12,4 | 46,9 | 13,2 |
| TBBP-A | 3,4 | 2,9 | 5,5 | 27,8 | 55,4 | 40 |
| Pentabromphenol | 5 | 7,8 | 7,7 | 18,1 | 35,1 | 36,1 |
| Monobromphenol | 10,1 | - | - | - | - | - |
| Pentabromtoluol | 52 | 45 | 59,6 | 55,9 | 63 | 65,5 |
| Hexabrombenzol | - | 47,8 | 57,8 | 55,5 | 61,7 | 65,6 |
| TBBP-S | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,9 | 0 |
| TBBP-S- <i>bis</i> -allylether | 21,2 | 2,8 | 14,8 | 42,2 | 62 | 60 |
| TBBP-S- <i>bis</i> -(2,3-dibrompropylether) | 10,5 | 1,8 | 10,4 | 39,7 | 66,1 | 65,1 |

A: Aceton; Cy: Cyclohexan; DC: Dichlormethan; EE: Essigsäureethylester;
Hp: n-Heptan; Hx: n-Hexan; T: Toluol; -: nicht getestet

Ein Vergleich zweier Versuchsserien mit jeweils frisch konditionierten Platten zeigte die Reproduzierbarkeit der hR_f -Werte (Abbildung 22). Unter den gegebenen Bedingungen (rel. Luftfeuchte 50 %, Trennstrecke 15 - 16 cm) schwankten die ermittelten Werte nur um 0,8 bis 2,9 %.

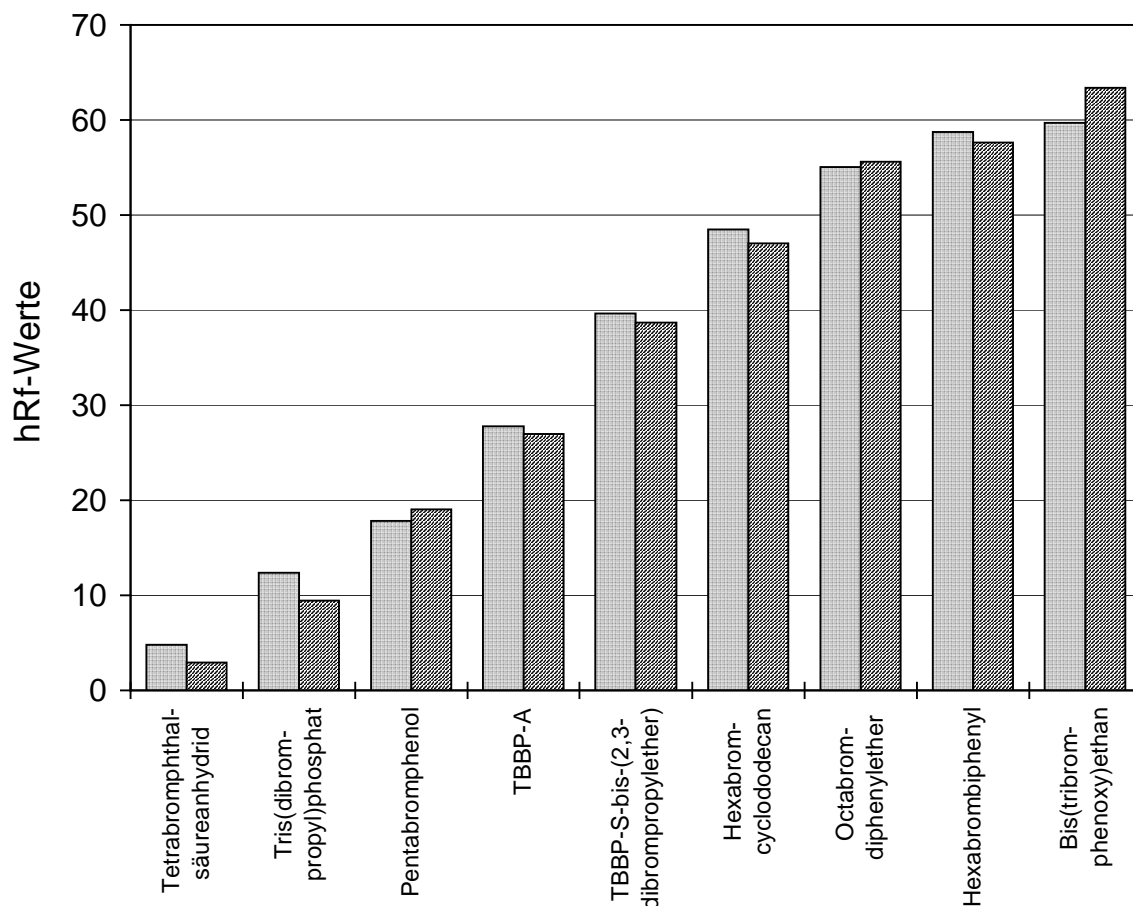


Abbildung 22: Durchschnittliche hR_f -Werte ausgewählter FSM auf Kieselgel 60 F; Fließmittel Heptan/Ethylacetat(10:3)

Zusammenfassung

Durch die vielfältigen physikalisch-chemischen Eigenschaften existiert in der Praxis keine universell anwendbare, instrumentelle Methodik zur Identifizierung der FSM. Fehler bei der Probenaufbereitung und Auswahl der instrumentellen Analytik können jedoch durch das vorgestellte Screeningverfahren zu Beginn der Analytik verhindert werden. Für die am häufigsten angewandten bromorganischen Flamm-schutzmittel steht nach der Probenextraktion durch Kombination geeigneter

Nachweisverfahren mit reproduzierbaren Retentionsfaktoren auf Kieselgel 60 F somit nun ein einfaches Verfahren zur schnellen Identifizierung zur Verfügung. Zwar bietet die Pyrolyse-GC/MS grundsätzlich den Vorteil ohne Probenextraktion auszukommen (Miekisch 1996), jedoch sind die Pyrogramme flammgeschützter Kunststoffe ungleich schwerer zu interpretieren.

5.1.3 Charakterisierung des eingesetzten Probenmaterials

Vor Beginn der thermischen Belastungen wurden die Probenmaterialien auf ihren Gehalt an relevanten Elementen und organischen Verbindungen untersucht, um diffuse Einflüsse auf die PBDD/F-Bildung auszuschließen. Die chemisch-analytische Charakterisierung des Ausgangsmaterials berücksichtigte katalytisch wirksame Metalle, den inhärenten Gehalt an PBDD/F sowie relevante Vorläuferstrukturen.

Metallgehalt

Die katalysierende Wirkung von Metallsalzen im Rahmen der *de novo*-Synthese ist seit langem bekannt (Altwicker et al. 1990). Neben Kupfer als wichtigstem Katalysator, sind Eisen und Aluminium in Verbindung mit Kupfer sowie einige Übergangsmetalle relevant (Froese u. Hutzinger 1995, Minghui et al. 1996). Ebenfalls untersucht ist der Einfluß einer Reihe von Metallen und Metalloxiden auf die Bildung von PBDD/F bei thermischer Belastung von polybromierten Diphenylethern (Lenoir et al. 1994). Kunststoffe können durch Stabilisatoren, Polymerisationskatalysatoren oder -hilfsstoffe derartige Metalle enthalten, bromorganische Produkte durch Reste von Reaktionskatalysatoren (z. B. Lewissäuren).

Der mittels GF-AAS bestimmte Gehalt an Cu, Al, Cr, Ni, Zn, Cd, Pb und Sn in den Probenmaterialien für die Thermolysen ist in Tabelle 18 aufgeführt. Der Gehalt an Kupfer (4 bis 10 mg/kg) und Aluminium (1 bis 4 mg/kg) variierte in den einzelnen Proben nur geringfügig. Entsprechendes galt für die Übergangsmetalle Cr, Ni, Zn und Cd. Die Hauptgruppenelemente Blei und Zinn wiesen in den einzelnen Materialien einen Gehalt zwischen 1 und 66 mg/kg (Pb) sowie 0,8 und 20 mg/kg (Sn) auf.

Tabelle 18: Gehalte an ausgewählten Metallen in den für die Thermolysen vorgesehenen Ausgangsmaterialien [mg/kg]

| | Cu | Al | Cr | Ni | Zn | Cd | Pb | Sn |
|----------------------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| TBBP-A | 8,11 | < 0,8 | < 0,8 | 1,10 | 9,54 | < 0,8 | < 0,8 | 7,50 |
| TBBP-S | 7,67 | 1,26 | < 0,8 | 1,42 | 1,62 | n.n. | 65,6 | 1,22 |
| PE 68 | 4,23 | 2,30 | < 0,8 | 1,09 | 2,67 | n.n. | 46,0 | 0,85 |
| Non Nen #52 | 7,14 | 0,99 | < 0,8 | 1,55 | 5,69 | 1,48 | 0,98 | 20,2 |
| Rückwand Fernseher | 8,70 | 2,31 | 1,87 | 2,08 | 6,96 | < 0,8 | 6,43 | < 0,8 |
| Bromiertes EP-Harz | 8,82 | 1,74 | 3,82 | 5,01 | n.n. | n.n. | 58,6 | 17,0 |
| Brom. EP-Harz in PE | 5,35 | < 0,8 | 7,38 | 2,19 | 5,29 | n.n. | 2,20 | < 0,8 |
| TBBP-A/EP-Harz in PE | 7,40 | 1,71 | 8,33 | 1,86 | 5,68 | n.n. | 5,62 | < 0,8 |
| Polyethylen | 8,18 | 4,07 | 2,27 | 1,48 | 6,44 | < 0,8 | 5,00 | < 0,8 |
| Polystyrol | 9,14 | 2,14 | 9,45 | 1,50 | 5,93 | n.n. | 48,4 | < 0,8 |
| Ph-Harz | 9,98 | 2,72 | < 0,8 | 1,00 | 2,29 | < 0,8 | 13,7 | 0,94 |
| EP-Harz | 6,63 | 2,31 | 2,11 | 2,70 | n.n. | < 0,8 | 45,7 | 14,7 |

Der mittels ICP-OES bestimmte Gehalt an Eisen lag zwischen 32 und 260 mg/kg (Tabelle 19). Der Unterschied des Eisengehaltes im extrudierten Polyethylen (209 und 260 mg/kg), aus der Mischung von Polyethylen (122 mg/kg) und unbromiertem sowie bromiertem EP-Harz (32 und 35 mg/kg), weist auf einen Abrieb des Rotors oder des Ringsiebes der Ultrazentrifugalmühle bei der Homogenisierung des Probenmaterials hin. Der eingesetzte Rotor besteht wie die Ringsiebe aus rostfreiem Stahl, der 78 % Eisen sowie 18 % Chrom enthält (Herstellerangaben Fa. Retsch).

Insgesamt variierten die Metallgehalte nur geringfügig und lagen zudem mit maximal 260 mg/kg wahrscheinlich unterhalb relevanter Konzentrationen für katalytische Vorgänge. Hierauf deuten Untersuchungen hin, bei denen selbst Konzentrationen von 5.000 mg/kg Kupfer im Brennstoff zu keiner signifikanten Erhöhung der PCDD/F-Gehalte geführt haben (Halonen 1995); entsprechendes ist für PBDD/F anzunehmen. Auch bei Untersuchungen zum Einfluß von Metallen und Metalloxiden auf das PBDD/F-Bildungspotential von PBDPE wurden weit höhere Gehalte zwischen 25.000 und 30.000 mg/kg eingesetzt (Lenoir et al. 1994). Ein signifikanter Einfluß potentieller Katalysatoren aus den Probenmaterialien innerhalb des Verbrennungsofens ist daher eher unwahrscheinlich.

Tabelle 19: Eisengehalte in den für die Thermolysen vorgesehenen Ausgangsmaterialien [mg/kg]

| | Fe | | Fe |
|---------------------|------|----------------------|------|
| TBBP-A | < 19 | Polyethylen | 122 |
| TBBP-S | < 22 | Polystyrol | 47,9 |
| PE 68 | < 20 | Ph-Harz | < 23 |
| Non Nen #52 | 64,1 | EP-Harz | 35,1 |
| Rückwand Fernseher | 33,1 | Bromiertes EP-Harz | 31,7 |
| Brom. EP-Harz in PE | 260 | TBBP-A/EP-Harz in PE | 209 |

Gehalte an polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen

Da PBDD/F als Bestandteile des Ausgangsmaterials aufgrund ihrer Stabilität thermische Prozesse überdauern können (vgl. Kapitel 2.3, S. 11), wurden deren Konzentrationen in den Materialien ebenfalls gemessen.

Tabelle 20 enthält die Ausgangskonzentrationen an PBDD/F in den Probenmaterialien. Der Gehalt an PBDD/F lag zwischen 9,2 µg/kg und 264 µg/kg und ist auf geringe Mengen an Mo- bis PeBDD/F zurückzuführen. Mit 264 µg/kg befand sich der höchste Gehalt in dem synthetisierten TBBP-S, in dem auch ein Gehalt von 2,15 µg/kg 2,3,7,8-TeBDD festgestellt wurde. Weitere 2,3,7,8-substituierte PBDD/F wurden nicht nachgewiesen. Dies entspricht in bezug auf Menge, Kongeneren- und Homologenverteilung bekannten Gehalten an PBDD/F in kommerziellen Flammschutzmitteln (Thies 1990, Holdermann 1995) und hält mit Ausnahme von TBBP-S die Grenzwerte für PBDD/F in Handelsprodukten nach der Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV 6.7.1994) ein.

Aus der Anzahl der Isomeren wie dem absoluten Gehalt ist ersichtlich, daß die Extrusion der Mischungen aus bromiertem EP-Harz sowie TBBP-A/EP-Harz mit Polyethylen zu einer PBDD/F-Neubildung führte. Beide extrudierte Mischungen wiesen mehr PBDD/F auf, als in ihren Ausgangsbestandteilen enthalten waren. Diese Neubildung ist aus Extrusionsexperimenten mit TBBP-A bekannt. So belegen Studien PBDD/F-Gehalte von 6,16 µg/kg bis 100 µg/kg nach thermischer Be-

lastung von mit TBBP-A flammgeschützten Polymeren bei Temperaturen von 215 bis 240 °C (Craig et al. 1989, Thies et al. 1990). Mit 0,74 µg/kg bis 4,52 µg/kg wurden ähnliche Gehalte an PBDD/F auch nach thermischer Belastung von Leiterplatten bei 300 °C festgestellt (Bahadir u. Lorenz 1993).

Tabelle 20: PBDD/F-Gehalte in dem Ausgangsmaterial [µg/kg]

| | Σ PBDD | Σ PBDF | Σ PBDD/F |
|---------------------------------|--------|--------|-------------|
| TBBP-S | 264 | < BG | 264 |
| TBBP-S-dibrompropylether | 14 | < BG | 14 |
| TBBP-A | 4 | 5,3 | 9,2 |
| TBBP-A-dibrompropylether | 19,5 | 4 | 23,6 |
| TV-Rückwand Israel | 20,6 | 4,9 | 25,4 |
| Bromiertes EP-Harz | 10,7 | < BG | 10,7 |
| Bromiertes EP-Harz in PE | 8,2 | 9,2 | 17,4 |
| TBBP-A mit EP-Harz in PE | 23,2 | 3,5 | 26,7 |

Die PBDD/F-Bildung bei Niedertemperaturprozessen ($T < 300\text{ °C}$) wird auf die direkte Umsetzung von Vorläufermolekülen zurückgeführt (Ballschmiter u. Bacher 1996). Daher ist anzunehmen, daß Kondensationsreaktionen aus in den Materialien enthaltenen Bromphenolen eine wesentliche Ursache der PBDD/F-Bildung darstellen. Das Fehlen 2,3,7,8-substituierter PBDD/F stützt diese These. Insgesamt betrachtet sind die Konzentrationen an PBDD/F mit maximal 264 µg/kg gegenüber der späteren Bildung von PBDD/F im Verbrennungsofen bei 600 °C zu vernachlässigen (Kapitel 5.2.2, S. 75). Für einen maßgeblichen Einfluß auf die PBDD/F-Gehalte nach den Thermolysen sind die Gehalte an PBDD/F in den Ausgangsmaterialien zu gering.

Gehalte an Bromphenolen und Brombenzolen

Da Bromphenole und Brombenzole klassische Precursoren für PBDD/F darstellen (vgl. Kapitel 2.3, S. 11), wurden deren Konzentrationen in den Ausgangsmaterialien erfaßt. Brombenzole ließen sich nur vereinzelt in dem untersuchten Probenmaterial quantifizieren. Im TBBP-A-dibrompropylether waren 240 µg/kg PBBz festzustellen, TBBP-A wies einen Gehalt von 395 µg/kg und die Kunststoffrückwand des Fernsehers von 554 µg/kg PBBz auf.

Der Gehalt an Bromphenolen ist in Tabelle 21 angegeben. Die Konzentration an Bromphenolen in dem Probenmaterial lag zwischen 0,4 und 38 mg/kg. Den größten Anteil am Gesamtgehalt stellten jeweils 2,6-Di- und 2,4,6-Tribromphenol, wohingegen anders substituierten Bromphenolen eine eher untergeordnete Rolle zukam. Lediglich im bromierten Epoxidharz bestand eine Gleichverteilung zwischen 2,4- und 2,6-Dibromphenol, die im extrudierten Polyethylen nahezu erhalten blieb.

Tabelle 21: Gehalte an Bromphenolen in dem Ausgangsmaterial [mg/kg]

| | MoBP | DiBP | TriBP | TeBP | PeBP | Σ PBP |
|---------------------------------|--------|------|-------|-------|-------|-------------|
| TBBP-S | 0,92 | 3,5 | 10,6 | 3,18 | 3,06 | 21,1 |
| TBBP-S-dibrompropylether | 10,3 | 15,5 | 10,8 | n.n. | 0,73 | 37,4 |
| TBBP-A | < 0,04 | 0,13 | 0,27 | < 0,2 | < 0,2 | 0,4 |
| TBBP-A-dibrompropylether | n.n. | n.n. | 0,61 | 0,4 | 1,25 | 2,26 |
| TV-Rückwand | 1,52 | 13,6 | 1,4 | n.n. | n.n. | 16,5 |
| EP-Harz | n.n. | n.n. | 0,2 | 0,19 | n.n. | 0,39 |
| Bromiertes EP-Harz | 1,08 | 6,59 | 1,76 | 0,27 | 0,49 | 10,2 |
| Bromiertes EP-Harz in PE | 0,13 | 0,67 | 1,15 | n.n. | n.n. | 1,95 |
| TBBP-A mit EP-Harz in PE | 0,2 | 29,3 | 8,57 | n.n. | n.n. | 38,1 |

n.n.: nicht nachweisbar

Ein interessanter Unterschied war zwischen den extrudierten PE-Mischungen festzustellen. Während sich die Diskrepanz im Bromphenolgehalt zwischen bromiertem EP-Harz und der extrudierten Mischung aus bromiertem EP-Harz und PE

bereits aus dem Verdünnungsschritt, 1 Teil brom. EP-Harz mit 4 Teilen PE, ergab, stieg der Bromphenolgehalt aus TBBP-A nach der Extrusion in der Mischung aus TBBP-A/EP-Harz/PE überproportional an. Da beide Mischungen unter identischen Bedingungen hergestellt wurden, muß das freie TBBP-A thermisch instabiler sein als das im Epoxidharz reaktiv eingebundene. Der Anteil des so umgesetzten TBBP-A betrug allerdings nur 1,2 ‰.

Ein maßgeblicher Einfluß der in dem Material vorliegenden Brombenzole und Bromphenole auf die PBDD/F-Bildung bei den Thermolysen ist weitestgehend auszuschließen. Diese Feststellung basiert zum einen auf den absoluten Konzentrationen der inhärenten PBBz und PBP im Gegensatz zu den bei den Thermolysen freigesetzten Mengen, die um Größenordnungen höher liegen (Kapitel 5.2.2, Precursorbildung S. 80 ff). Zum anderen wird aus den ermittelten PBDD/F-Gehalten nach den Thermolysen ersichtlich, daß nennenswerte Korrelationen zwischen den inhärenten Mengen relevanter Vorläuferstrukturen und der PBDD/F-Bildung nicht bestehen.

Zusammenfassung

Die chemisch-analytische Charakterisierung der Ausgangsmaterialien hinsichtlich katalytisch wirksamer Metalle und den Gehalten an PBDD/F, PBP und PBBz zeigt, daß diesen Faktoren bei der thermischen Belastung kein signifikanter Einfluß auf die PBDD/F-Bildung zukommen wird.

Festzustellen ist jedoch, daß die Bedingungen der Extrusion ausreichen, um durch Kondensation relevanter Vorläuferstrukturen im Rahmen eines Niedertemperaturprozesses zu einer PBDD/F-Neubildung zu führen.

Des weiteren ist dem überproportionalen Anstieg des PBP Gehaltes in der Mischung aus TBBP-A/EP-Harz/PE zu entnehmen, daß freies TBBP-A thermisch instabiler ist als reaktiv gebundenes.

5.2 Ergebnisse der Thermolysen

Die Thermolysen sind in die drei Versuchsblöcke mechanistische Untersuchungen, Einfluß von polymerem und additivem TBBP-A sowie unterschiedlichen Kunststoffarten auf die PBDD/F-Bildung gegliedert. Mit dem in Kapitel 4.2 dargestellten Röhrenofen wurden insgesamt 15 Verbrennungen durchgeführt und auf die Bildung von PBDD/F, PBBz, PBP und PAK überprüft. Nach der Darstellung der Reaktionsbedingungen (Kapitel 5.2.1) und einem Überblick der PBDD/F-Bildung (Kapitel 5.2.2, S. 75) werden die Ergebnisse der Thermolysen explizit aufgeführt. Vorrangig waren folgende Fragen zur thermischen Bildung der PBDD/F zu klären:

1. Welchen Einfluß hat die chemische Struktur von TBBP-A, TBBP-A-dibrompropylether, TBBP-S und TBBP-S-dibrompropylether ? (Kapitel 5.2.3, S.78)
2. Welcher Unterschied besteht zwischen additivem und polymer gebundenem TBBP-A ? (Kapitel 5.2.5, S. 101)
3. Welchen Einfluß haben die Kunststoffe PE, PS, EP-Harz und Phenolharz ? (Kapitel 5.2.6, S. 106)

5.2.1 Reaktionsbedingungen

Die bei einem Brand ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge sind komplex und hängen stark von den äußeren Bedingungen ab. Für das Schadstoffprofil sind die drei Parameter Sauerstoffangebot, Temperatur und Verweilzeit von besonderer Bedeutung (Merz et al. 1986). Im Anschluß an eine kurze Darstellung ausgewählter Randparameter und der HBr-Freisetzung aus TBBP-A, wird der makroskopische Verlauf der Thermolysen dargestellt sowie die Reaktionsbedingungen im Röhrenofen diskutiert.

Die Ofentemperatur beeinflusst die Schadstoffbildung indirekt über die Geschwindigkeit des Phasenüberganges und damit über die Massenstromdichte in der Gasphase. Die Ofentemperatur entspricht jedoch nicht der Verbrennungstemperatur, die abhängig vom Äquivalenzverhältnis sowie Wärmeverlusten bedingt durch den Heizwert des Brandgutes noch höher ist als die Ofentemperatur (Rich-

ter 1999). Mit 600 °C wurde eine Ofentemperatur gewählt, die einer mittleren Temperatur für thermische Belastungen entspricht (Merz et al. 1986) und eine Vergleichbarkeit mit Literaturangaben zur thermischen Bildung von PBDD/F aus FSM gewährleistet (vgl. Kapitel 2.3.1, S. 16).

Das Strömungs- und Temperaturprofil im Röhrenofen bedingt eine Verweilzeit der Verbrennungsgase von wenigen Sekunden. Die Verweilzeit beträgt in einem Temperaturbereich > 500 °C bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2.000 mL/min ca. 2 s (Wirts et al. 1997). Zur besseren Vergleichbarkeit mit Literaturangaben wurde die Strömungsgeschwindigkeit auf 1.000 mL/min gesenkt. Somit liegt die Verweilzeit der Verbrennungsgase in dem Temperaturbereich > 500 °C zwischen 3 bis 4 s.

HBr-Abgabe von TBBP-A

Zur Festlegung einer mittleren HBr Konzentration in der Verbrennungsluft für die Versuche mit den Kunststoffen wurde TBBP-A verbrannt und die Bromfreisetzung zeitlich erfaßt. Abbildung 23 stellt den resultierenden Volumenstrom an Brom, dargestellt als HBr in der Verbrennungsluft dar. Der Volumenstrom erreicht seinen Maximalwert mit 167 mL HBr/min bereits nach 30 s. Innerhalb einer Minute nach Einführen des Verbrennungsschiffchen war der Großteil des organisch gebundenen Broms in anorganischer Form freigesetzt. Aufgrund des Ergebnisses wurde der HBr-Volumenstrom bei der Verbrennung der Kunststoffe auf einen mittleren Volumenstrom von 80 mL/min festgelegt.

Der anorganisch freigesetzte Anteil betrug 83 % der eingebrachten Menge an Brom. Die spätere Verbrennung von TBBP-A zur Untersuchung der Freisetzung der Einzelverbindungen wies 8,7 % Brom gebunden in Bromphenolen auf sowie weitere 2,4 % Brom gebunden in TBBP-A, wobei das TBBP-A infolge der Probenaufarbeitung nicht quantitativ erfaßt wurde. Werden diese organisch gebundenen Bromanteile der Verbrennung zur Bestimmung der HBr-Freisetzung zugrunde gelegt, läge die Wiederfindung des eingesetzten Broms bei ca. 94 %.

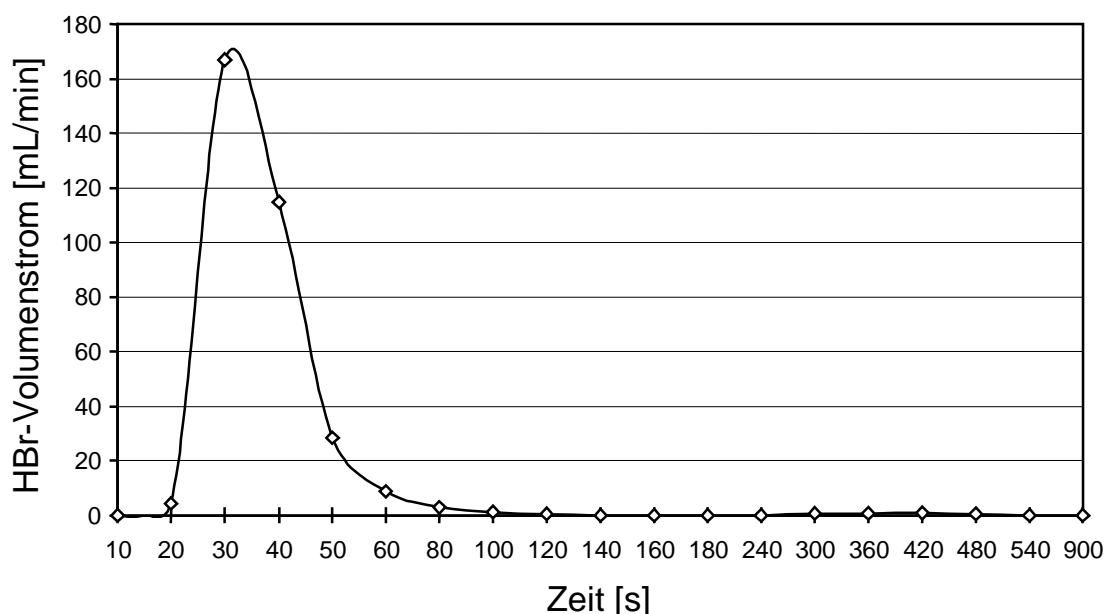


Abbildung 23: Volumenstrom an Bromwasserstoff bei Verbrennung von TBBP-A

Dokumentation des Brandverlaufes

Die Beobachtungen während der Verbrennung in den einzelnen Versuchsblöcken sind in Tabelle 22 bis 25 aufgeführt. Zur Dokumentation des Brandverlaufes wurden die Eigenschaften der entstehenden Brandgase (Gase), ggf. die Dauer bis zur Zündung (Flash) und die Dauer der Flammenerscheinung (Flamme) sowie die Anfangs- und Endzeit der Brandgasentwicklung (Dauer) berücksichtigt.

Die Konsistenz und zunehmende Verfärbung der entstehenden Verbrennungsgase war bei den einzelnen Experimenten im Grunde ähnlich. Als eine der flammenhemmenden Wirkungen des Antimontrioxids (Touval 1996) trat bei der Thermolyse von Non Nen #52 mit Antimontrioxid ungewöhnlich dichter weißer Rauch auf. Im Gegensatz zu den Verbrennungen der bromorganischen Verbindungen sowie dem EP- und Ph-Harz, kam es bei allen Versuchen mit Thermoplastanteilen zu einer Zündung der Brandlast und infolge dessen zu einer verstärkten Rußbildung. Polystyrol verbrannte mit leuchtend gelber Flamme unter starker Rußentwicklung.

Tabelle 22: Beobachtungen Versuchsblock 1: Mechanistische Untersuchungen

| | TBBP-A | PE 68 | TBBP-S | Non Nen #52 | Non Nen #52 / Sb ₂ O ₃ | TV-Rückwand |
|------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------------|--|------------------|
| Gase | weiß bis schwarz | weiß bis schwarz | weiß bis braun | weiß bis gelbl./braun | weiß bis braun ² | weiß bis schwarz |
| Flash [s] | -- | -- | -- | -- | -- | 15 |
| Flamme [s] | -- | -- | -- | -- | -- | 15 ³ |
| Dauer ¹ [s] | 10 - 105 | 17 - 90 | 18 - 90 | 15 - 75 | 18 - 59 | 10 - 75 |

¹: Anfang und Ende; Ende infolge Kondensation schwer zu erkennen

²: ungewöhnlich dichter weißer Rauch

³: fünf aufeinander folgende Flammenercheinungen und -verlöschungen

Tabelle 23: Beobachtungen Versuchsblock 2: Einfluß von polymerem und additivem TBBP-A

| | brom. EP-Harz in PE | TBBP-A/EP-Harz in PE | EP-Harz in PE + HBr |
|------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------|
| Gase | weiß, braun nach Flash rußend | weiß, braun dann schwarz | n.v. |
| Flash [s] | 60 | 36 | 51 |
| Flamme [s] | 56 | 52 | 39 |
| Dauer ¹ [s] | 35 - 130 | 21 - 88 | n.v. |

n.v.: nicht verfolgt

Tabelle 24: Beobachtungen bei der Wiederholung der Verbrennung von polymerem und additivem TBBP-A aus Block 2

| | brom. EP-Harz in PE | TBBP-A/EP-Harz in PE |
|------------------------|---------------------|-------------------------|
| Gase | weiß bis braun | weiß, rötlich bis braun |
| Flash [s] | 47 | 60 |
| Flamme [s] | 1 ⁴ | 1 ⁴ |
| Dauer ¹ [s] | 30 - 118 | 25 - 150 |

⁴: direkte anschließende Verlöschung

Tabelle 25: Beobachtungen Versuchsblock 3: Kunststoffe im HBr-Strom

| | PE | PS | Ph-Harz | EP-Harz |
|------------------------|------|-------------------------------|----------------------------|----------------|
| Gase | n.v. | weiß, gelb nach Flash schwarz | weiß, gelb, später rötlich | weiß bis braun |
| Flash [s] | 60 | 41 | -- | -- |
| Flamme [s] | 50 | 59 ⁵ | -- | -- |
| Dauer ¹ [s] | n.v. | 37 - 90 | 18 - 240 | 16 - 90 |

⁵: unter Flackern der Flamme mit starken Rußausstößen

Diskussion der Reaktionsbedingungen

Die Thermolysen können hinsichtlich der Reaktionsbedingungen, die zur Bildung der PBDD/F führen, in Experimenten ohne und mit Zündung unterteilt werden. Brandsimulationen zeigen, daß dies der primäre Faktor für das Schadstoffprofil ist. Der Anteil organischer Verbrennungsprodukte sinkt dabei um den Faktor 5 bis 10, wenn die Simulation in einer Flamme abläuft (Richter 1999).

Ohne Zündung kann entsprechend der Klassifizierung der Brände nach ISO/TR 9122-1 von einer oxidativen Zersetzung des Materials ausgegangen werden, die zu einer vergleichsweise geringen Abnahme des Sauerstoffgehaltes innerhalb des Röhrenofens führt (Sklorz 1998). Dabei ist anzunehmen, daß die Temperatur in der Verbrennungszone der Ofentemperatur entspricht. Die Schadstoffbildung als resultierende Größe aus der Konzentration der Edukte in der Gasphase und der Zersetzung der Produkte hängt unter diesen Bedingungen unmittelbar von der Ofentemperatur ab (Richter 1999).

Bei Zündung nimmt der Sauerstoffgehalt in der Verbrennungszone stärker ab, da die Radikalkettenreaktion der Flamme eine schnellere Oxidation und Sauerstoffzehrung bewirkt. Die Konzentration an organischen Verbindungen im Brandgas hängt dann entscheidend vom Äquivalenzverhältnis ab, dem Verhältnis aus dem zur Verfügung stehenden Sauerstoffgehalt zum theoretisch benötigten (Richter 1999). Zusätzlich steigt die Verbrennungstemperatur durch die frei werdende Verbrennungswärme an. In Diffusionsflammen von Polymeren werden Temperaturen im Flammensaum bis 1.200 °C festgestellt (Troitzsch 1983). Unter diesen Bedingungen verlaufen Bildungs- und Zersetzungsreaktionen stets parallel, die thermodynamisch und kinetisch stabilsten Verbindungen verbleiben als Endprodukte. Zudem überwiegen oberhalb von 600 °C Debromierungsreaktionen (Striebich et al. 1991).

Die Experimente mit Zündung der Brandlast weisen das Charakteristikum der unvollständigen Verbrennung organischer Verbindungen auf: die Bildung höherer, mehrkerniger PAK (Tabelle 26). Während die PAK-Konzentration ohne Zündung bei 4,7 bis 90,8 mg/kg lag, lag diese bei Zündung des Brandgutes bei 1.390 bis

21.900 mg/kg. Die höchste PAK-Konzentration wurde im Kondensat des Polystyrols festgestellt. Dies ist zu erwarten, da Styrol-Polymerisate infolge des hohen Aromatenanteils besonders zur PAK-Bildung neigen (Troitzsch 1981).

Tabelle 26: Gehalt an polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen im Kondensat der verbrannten Probenmaterialien [mg/kg]

| | Σ PAK | Zündung |
|-------------------------------------|--------------|---------|
| TBBP-S | 16,2 | Nein |
| TBBP-S-dibrompropylether | 58,3 | Nein |
| TBBP-A | 25,8 | Nein |
| TBBP-A-dibrompropylether | 19,8 | Nein |
| Non Nen #52 / Antimontrioxid | 4,7 | Nein |
| TV-Rückwand aus Israel | 1.390 | Ja |
| Bromiertes EP-Harz in PE | 2.670 | Ja |
| TBBP-A mit EP-Harz in PE | 2.330 | Ja |
| EP-Harz in PE mit HBr | 5.120 | Ja |
| PE mit HBr | 4.300 | Ja |
| PS mit HBr | 21.900 | Ja |
| Ph-Harz mit HBr | 90,8 | Nein |
| EP-Harz mit HBr | 74,2 | Nein |

Trotz der Heterogenität der Randparameter bestehen innerhalb der drei Versuchsblöcke Bedingungen, die interne Vergleiche der Ergebnisse zulassen.

So kam es mit Ausnahme der TV-Rückwand bei den Thermolysen des ersten Untersuchungsblockes zu keiner Zündung der Brandlast. Unterschiede in den einzelnen Ergebnisse müssen demzufolge in der Struktur der Verbindungen begründet liegen. Im zweiten Block zündeten alle Gemische und im dritten kam es zu einem hinsichtlich der Zündung einheitlichen Verhalten bei den Thermoplasten und bei den Duromeren. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Thermolysen in bezug auf die PBDD/F-Bildung gegenübergestellt und Unterschiede in der Isomerenverteilung diskutiert.

5.2.2 PBDD/F-Bildung im Überblick

Die Umsetzung zu PBDD/F lag in Abhängigkeit vom untersuchten Probenmaterial im mg/kg bis g/kg Bereich (Tabelle 27). Mit 91,1 bis 2.350 mg/kg erreichten die Thermolysen der reinen bromorganischen Verbindungen die höchsten Ausbeuten an PBDD/F. Demgegenüber variierte der PBDD/F-Gehalt in den Pyrolysaten der Experimente mit vorwiegend oder ausschließlich polymerer Brandlast zwischen 1,67 und 19,6 mg/kg. Die Größenordnung der PBDD/F-Bildung entspricht Angaben in der Literatur zur Thermolyse von Flammschutzmitteln und flammgeschützten Kunststoffen. So wurden für TBBP-A in der BIS-Apparatur bei 600 °C im Kondensat des Pyrolysegases 390 mg/kg PBDD/F nachgewiesen (Thies et al. 1990). Epoxidlamine mit TBBP-A bildeten bei der Pyrolyse bei 600 bis 800 °C niedrigbromierte PBDD/F in Mengen von 0,1 bis 34,6 mg/kg (Dumler 1989a).

Tabelle 27: PBDD/F-Gehalte nach Verbrennung der Probenmaterialien im Verbrennungsrohr

| Probenmaterial | PBDD/F | | Zündung |
|------------------------------|-------------------|-------------------|---------|
| | [mg/kg] | [mg TE/kg] | |
| TBBP-S | 2.350 | 105 | Nein |
| TBBP-S-dibrompropylether | 865 | 1,2 | Nein |
| TBBP-A | 215 | 0,45 | Nein |
| TBBP-A-dibrompropylether | 91,1 | - | Nein |
| Non Nen #52 / Antimontrioxid | 970 ^a | 30,7 ^a | Nein |
| TV-Rückwand | | | Ja |
| bezogen auf FSM-Anteil | 146 | 0,72 | |
| bezogen auf Einwaage | 5,87 | 0,045 | |
| Bromiertes EP-Harz in PE | 19,6 ^a | 0,11 ^a | Ja |
| TBBP-A mit EP-Harz in PE | 17,5 ^a | - | Ja |
| EP-Harz in PE mit HBr | 12,1 | 0,11 | Ja |
| PE mit HBr | 8,47 | 0,16 | Ja |
| PS mit HBr | 1,67 | 0,035 | Ja |
| Ph-Harz mit HBr | 3,92 | 0,046 | Nein |
| EP-Harz mit HBr | 18,1 | 0,042 | Nein |
| Blindwert | 0,07 | - | |

a: bezogen auf Gehalt an Flammschutzmittel; -: keine 2,3,7,8-substituierten PBDD/F

Die ermittelten PBDD/F-Gehalte liegen in allen Fällen weit über dem Gehalt der Ausgangsmaterialien und sind nicht mit Mengen an relevanten Precursoren zu korrelieren (s. Kapitel 5.1.3, S. 63). Somit kommt weder der thermischen Stabilität im Brandgut vorliegender PBDD/F, noch im Brandgut enthaltener Bromphenole eine signifikante Bedeutung zu. Ein maßgeblicher Einfluß der Bromphenole, die schon zu Beginn der Thermolyse vorlagen, wäre aufgrund der Größenordnung der PBDD/F-Gehalte ohnehin nur bei Experimenten mit vergleichsweise geringer PBDD/F-Bildung zu erwarten. Den Thermolysen der TV-Rückwand mit einem Gehalt von 16,5 mg/kg an Bromphenolen (Tabelle 21, S. 67) sowie dem bromierten EP-Harz (1,95 mg PBP/kg) bzw. TBBP-A mit EP-Harz in PE (38,1 mg PBP/kg) fehlt jedoch eindeutig der Zusammenhang zu den ermittelten PBDD/F-Gehalten nach der Thermolyse.

Charakteristische Isomerenverteilung

Mit Ausnahme der Thermolysen von Non Nen #52 mit Antimontrioxid sowie von Polystyrol mit Bromwasserstoff wiesen die TeBDD die charakteristische Isomerenverteilung der Hochtemperatur-Verbrennungsprozesse auf, bei denen ein oder zwei Isomere das Muster dominieren (Ballschmiter u. Bacher 1996). Innerhalb dieser Homologengruppe nimmt das 2,3,7,8-substituierte TeBDD eine untergeordnete Rolle ein. Abbildung 24 zeigt die typische TeBDD Isomerenverteilung (a) sowie die Verteilung im Pyrolysat des Polystyrols (b). Während nach der Thermolyse der bromorganischen Verbindungen auch die anderen Homologengruppen der PBDD zumeist von wenigen Isomeren dominiert wurden, war dies bei der Verbrennung von Kunststoffen im Bromwasserstoffstrom nicht der Fall.

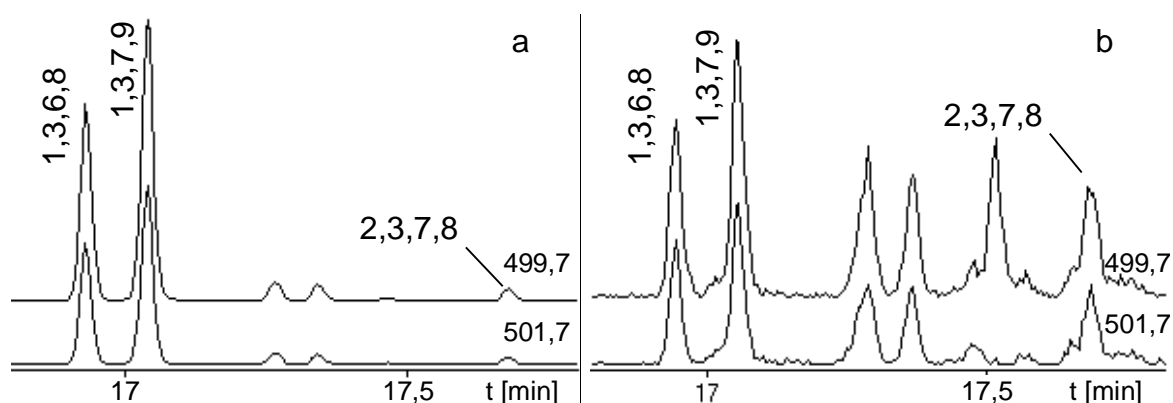
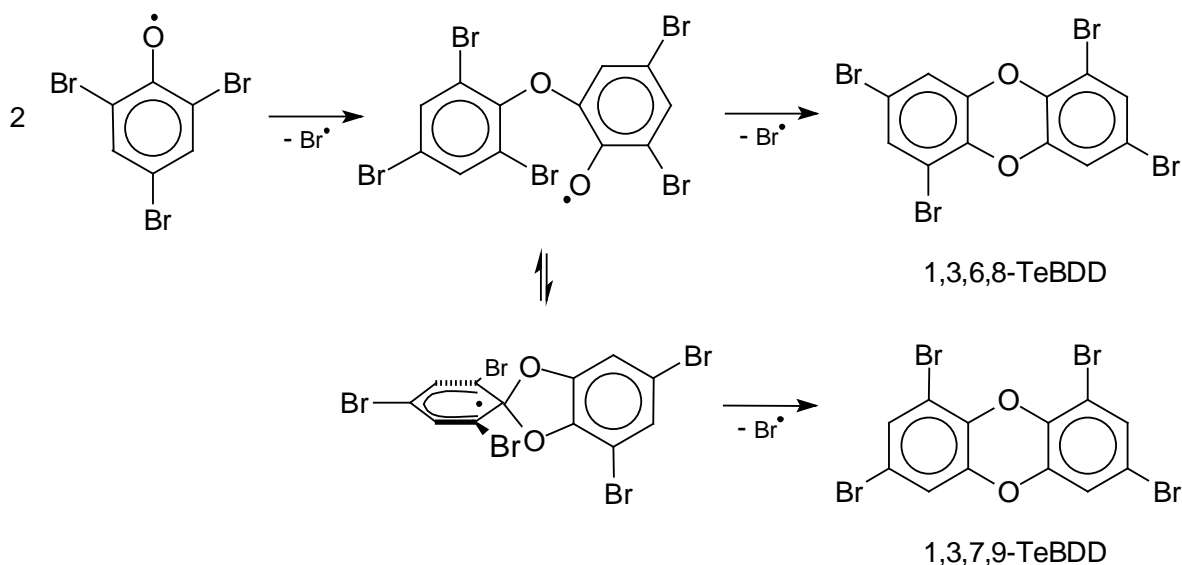


Abbildung 24: HRGC(db5 ht)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspuren der TeBDD im Kondensat des verbrannten EP-Harz (a) und Polystyrols im HBr-Gasstrom (b); $m/z = 499,7$ und $501,7$

Die Dominanz von ein bzw. zwei Isomeren in der Homologengruppe der TeBDD ist durch die thermische Bildung von PBDD nach dem 2,6-Halogenphenoltyp bedingt. Während eines der beiden TeBDD, 1,3,6,8-TeBDD durch Kondensation zweier 2,4,6-Tribromphenole entsteht, ist das 1,3,7,9-TeBDD Produkt einer Smiles-Umlagerung (Reaktionsschema 8), die aus der Synthese der PCDD (Ballschmiter u. Bacher 1996) bekannt ist und auch die zwei dominierenden Tetra-bromphenazinen bei der Thermolyse von Tribromanilin erklärt (Bindra u. Narang 1996). Die Dominanz von 1,3,6,8-TeBDD und 1,3,7,9-TeBDD wurde zudem bereits bei der Verbrennung von TBBP-A erwähnt (Ramalingham et al. 1986).



Reaktionsschema 8: Umlagerung der Phenoxyphenyletherradikale in Anlehnung an die Smiles-Umlagerung (Gray et al. 1975)

Generell ist bei den PBDF mit einer größeren Anzahl an Isomeren in den Homologengruppen zu rechnen, unabhängig von den Bildungsreaktionen der PBDD (Ballschmiter u. Bacher 1996). Dies bestätigte sich bei den Verbrennungen der Kunststoffe in Anwesenheit von eingespeistem Bromwasserstoffgas. Deutliche Ausnahmen bildeten jedoch die Thermolysen von TBBP-A und TBBP-S, bei denen auch die Homologengruppen der PBDF nur wenige Isomere aufwiesen. Abbildung 25 zeigt die TeBDF Isomere im Pyrolysat von Polystyrol (a) sowie TBBP-A (b). Die Mehrzahl der Thermolysen wies jedoch eine Isomerenverteilung in den Homologengruppen auf, die bei PCDD/F aus Hochtemperatur-Verbrennungsprozessen bekannt ist.

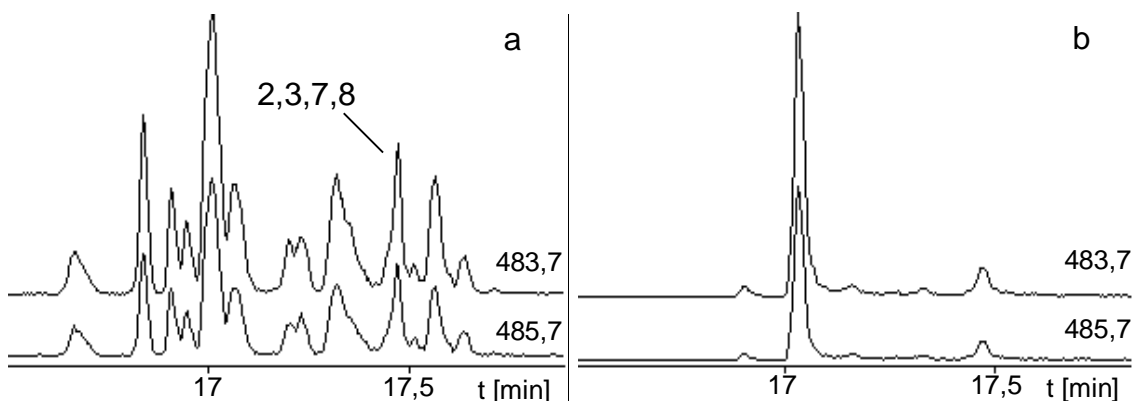


Abbildung 25: HRGC(db5 ht)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspuren der TeBDF im Kondensat des verbrannten Polystyrols im Bromwasserstoffstrom (a) und TBBP-A (b); $m/z = 483,7$ und $485,7$

5.2.3 TBBP-A und die strukturverwandten Verbindungen

Die thermische Belastung strukturell ähnlicher bromorganischer Verbindungen (Abbildung 26) verdeutlicht die Bedeutung des Molekülzentrums sowie der Peripherie auf die Bildung der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane. Nach der vergleichenden Diskussion zur Freisetzung der relevanten Precursorverbindungen erfolgt die Darstellung der PBDD/F-Bildung, der Homologen- und Isomerenverteilung. Anschließend wird eine Modellierung der Homologenverteilung der PBDD anhand der Verteilung der Bromphenole vorgestellt.

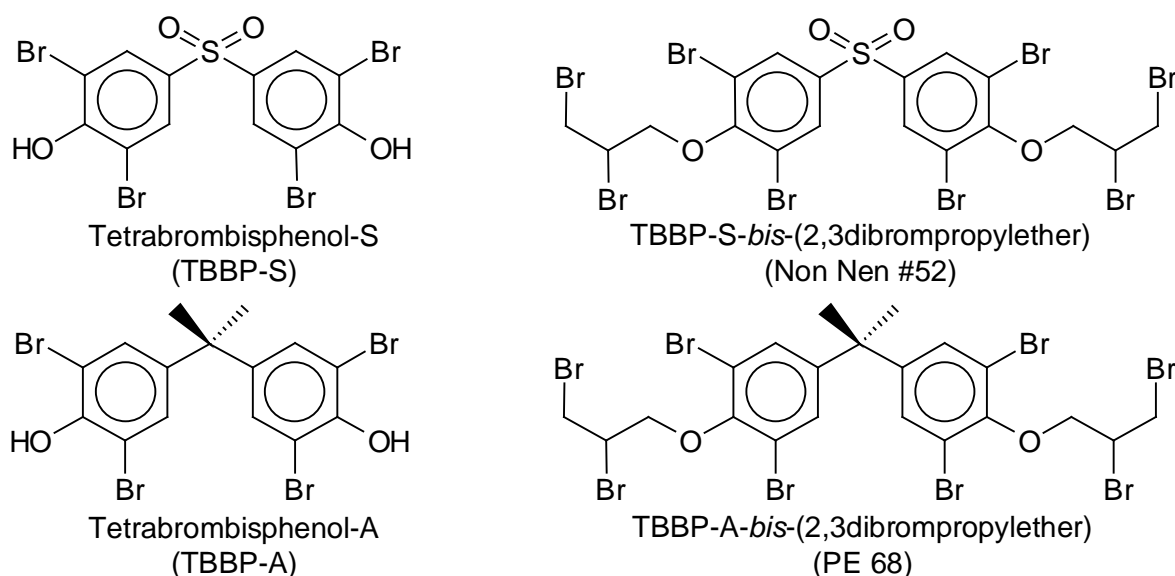
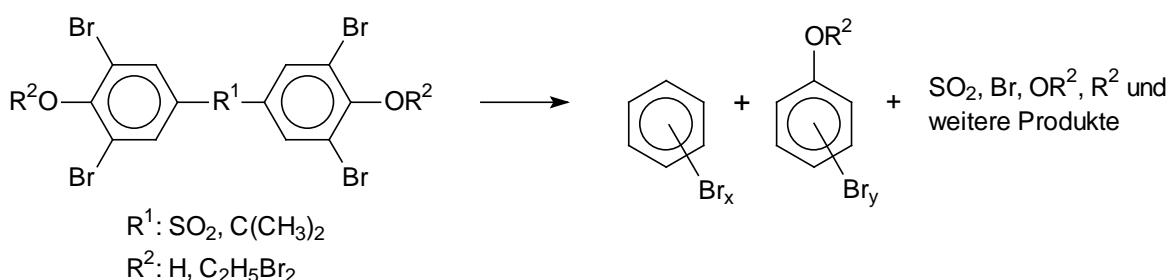


Abbildung 26: Strukturformeln der untersuchten bromorganischen Verbindungen des TBBP-Typs

Precursorbildung

Da es bei den untersuchten Verbindungen analog den PBDPE zu keiner direkten intramolekularen PBDD/F-Bildung kommen kann, muß die Freisetzung der Vorläufersubstanzen Bromphenol und Brombenzol ein wesentlicher Aspekt sein. Aus diesem Grund wurden die Kondensate aus den Verbrennungsexperimenten auf ihren Gehalt an Bromphenolen und Brombenzolen hin überprüft. Da die Verbrennungsapparatur nicht für die Probenahme von PBP und PBBz ausgelegt ist, sind die Ergebnisse nur für vergleichende Aussagen hinreichend genau. Reaktionsschema 9 führt wichtige Zersetzungsprodukte auf, die primär und/oder aus Sekundärreaktionen entstehen und durch Rekombinationsreaktionen zu einer Bildung von PBDD/F führen können.



Reaktionsschema 9: Zersetzungsprodukte der bromorg. Verbindungen des TBBP-Typs

Die Konzentrationen der Bromphenole im Kondensat der Verbrennungen sind in Tabelle 28 aufgeführt. Demnach lag der Gehalt an Bromphenolen mit 12,5 bis 169 g/kg im %-Bereich. Es entstanden vorwiegend ortho- und para-substituierte Mono- bis Tribromphenole, die häufig die Substitutionsmuster der PBP in thermischen Prozessen prägen (Ballschmiter et al. 1988). Der Gesamtanteil der höher bromierten Phenole fiel demgegenüber eher gering aus, er betrug bei TBBP-A maximal 3,2 %. Hinsichtlich der Freisetzung der PBP fällt auf, daß beide Bisphe-nole jeweils mehr PBP freisetzten als ihre Derivate, und daß TBBP-S und sein Derivat jeweils mehr PBP freisetzen als die analogen Strukturen mit der zentralen Kohlenstoffgruppe.

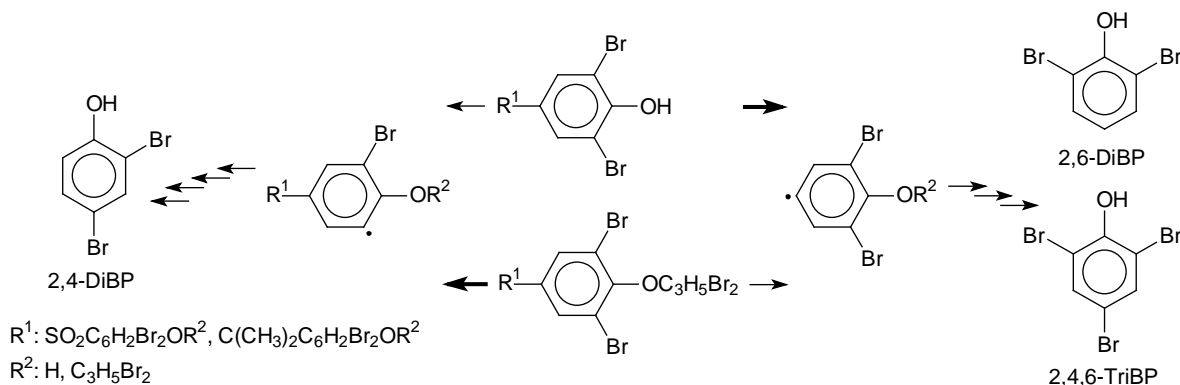
Tabelle 28: Gehalte an Bromphenolen im Kondensat der Verbrennungsgase der bromorg. Verbindungen des TBBP-Typs [mg/kg]

| | TBBP-S | Non Nen #52 | TBBP-A | PE 68 |
|---------------------------|----------------|--------------------|---------------|---------------|
| 4-MoBP | 162 | 1.300 | 1.300 | 475 |
| Andere MoBP | 4.950 | 10.100 | 17.500 | 3.130 |
| 2,6-DiBP | 54.300 | 16.700 | 23.000 | 1.500 |
| 2,4-DiBP | 16.400 | 25.100 | 19.200 | 4.120 |
| Andere DiBP | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| 2,4,6-TriBP | 86.300 | 23.600 | 16.100 | 3.290 |
| Andere TriBP | 2.390 | n.n. | n.n. | n.n. |
| 2,3,4,6-TeBP | 851 | 354 | 632 | n.n. |
| Andere TeBP | 1.660 | n.n. | 421 | n.n. |
| PeBP | 1.500 | 1.180 | 1.480 | n.n. |
| Summe PBP | 169.000 | 78.300 | 79.600 | 12.500 |
| Summe PBP [mg/mol] | 95.600 | 75.600 | 43.300 | 11.800 |

n.n.: nicht nachgewiesen

Das Substitutionsmuster der PBP war stark von den Ausgangssubstanzen geprägt. Ein hoher Anteil bestand aus 2,6-DiBP. Daneben war im Kondensat nahezu ausschließlich 2,4,6-TriBP nachzuweisen, das sich durch die Bromierung von Thermolyseprodukten gebildet haben muß. Da die Freisetzung der Bromphenole mit der Freisetzung von Bromradikalen konkurriert, deutet das Verhältnis von 2,6- zu 2,4-Dibromphenol eine unterschiedlich schnelle Freisetzung der Bromphenole

aus dem Probenmaterial an. So wiesen TBBP-A und TBBP-S einen höheren 2,6-DiBP Gehalt auf, wohingegen im Kondensat der thermolysierten Dibrompropylether mehr 2,4-DiBP festgestellt wurde (Reaktionsschema 10).



Reaktionsschema 10: Reaktionsfolgen zur Bildung der Bromphenole

Die Konzentration der Brombenzole im Kondensat der bromorganischen Verbindungen stellt Tabelle 29 dar. Mit 0,12 bis 5,4 g/kg lag der Gehalt an Brombenzolen in einem zu den Bromphenolen etwas niedrigeren Konzentrationsbereich. Hierbei waren im Kondensat der pyrolysierten Derivate ähnliche Mengen an PBBz festzustellen wie bei TBBP-A und TBBP-S. Wiederum war im Kondensat von TBBP-S und Non Nen #52 mehr PBBz als bei TBBP-A und PE 68 vorhanden.

Tabelle 29: Gehalte an Brombenzolen im Kondensat der Verbrennungsgase der bromorg. Verbindungen des TBBP-Typs [mg/kg]

| | TBBP-S | Non Nen #52 | TBBP-A | PE 68 |
|----------------------------|--------------|--------------|-------------|------------|
| 1,4-DiBBz | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Andere DiBBz | 786 | 3.690 | 117 | 95,4 |
| 1,3,5-TriBBz | 677 | 587 | 11 | 3,17 |
| Andere TriBBz | 1.420 | 977 | 34,9 | 23,4 |
| 1,2,4,5-TeBBz | 1.170 | 161 | 5,47 | < 2 |
| Andere TeBBz | < 20 | < 20 | < 2 | 1,98 |
| PeBBz | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| HxBBz | < 40 | < 40 | 3,8 | < 4 |
| Summe PBBz | 4.060 | 5.410 | 172 | 124 |
| Summe PBBz [mg/mol] | 2.300 | 5.220 | 93,6 | 117 |

Im Gegensatz zu den Bromphenolen wiesen fast alle Homologengruppen der PBBz die maximal mögliche Anzahl an Einzelisomeren auf. Dies kann Folge zweier Faktoren sein, zum einen die weitgehende Isomerisierung primär entstandener PBBz und zum anderen die hinsichtlich des Ausgangsmaterials unspezifische Bromierung freigesetzter Benzole und Brombenzole. Bei Chlorbenzolen tritt eine Isomerisierung bereits bei 440 °C auch ohne Katalysator ein (Ballschmiter et al. 1988).

Der maßgebliche Unterschied zwischen diesen bromorganischen Verbindungen liegt in der Verknüpfung des Bisphenols. So enthielten sowohl die Kondensate von TBBP-S als auch Non Nen #52 jeweils mehr PBP und PBBz, als bei den analogen Strukturen mit der zentralen Propylgruppe entstanden. Da die C-S Bindung jedoch keineswegs schwächer sein muß als die entsprechende C-C Bindung, wie Dissoziationsenergien bei Diphenylsulfid und Diphenylmethan zeigen¹, kann dies nicht alleinige Ursache sein. Vielmehr ist anzunehmen, daß bei der Thermolyse von TBBP-A und seinem Derivat nach der homolytischen Spaltung Alkylphenole eine Rolle spielen, deren Bildung bei der Fragmentierung von TBBP-A massenspektrometrisch (EI) nachgewiesen wurde (Luijk u. Govers 1992).

PBDD/F-Bildung und Homologenverteilung

Der Einfluß der unterschiedlichen chemischen Strukturen auf die PBDD/F-Bildung, somit die Bedeutung der Precursoren, zeigte sich in den PBDD/F-Gehalten sowie den Bildungsmaxima der Homologengruppen. Tabelle 30 zeigt die PBDD- und PBDF-Gehalte im Kondensat der thermolysierten bromorganischen Verbindungen. Demnach stieg der PBDD/F-Gehalt von TBBP-A-dibrompropylether (PE 68) mit 91,1 mg/kg, über TBBP-A und TBBP-S-dibrompropylether (Non Nen #52) zum TBBP-S auf 2.350 mg/kg an. Inwiefern alkylierte PBDD/F dieses Ergebnis beeinflussen, bleibt unklar, da diese Verbindungen im Rahmen der organischen Analytik nicht erfaßt wurden. Auszuschließen ist dies grundsätzlich nicht, da bei der Thermolyse von TBBP-A durchaus alkylierte Phenole entstehen.

¹ PhS-Ph: 337,9 kJ/mol (Galli u. Gentili 1998); PhCH₂-Ph: 290,6 kJ/mol (Szwarc 1952)

Tabelle 30: Bildung von PBDD und PBDF bei thermischer Belastung der bromorganischen Verbindungen des TBBP-Typs

| | Gehalte in [mg/kg] | | | Gehalte in [mg/mol] | | |
|-------------|--------------------|------|--------|---------------------|------|--------|
| | PBDD | PBDF | PBDD/F | PBDD | PBDF | PBDD/F |
| TBBP-S | 2.090 | 260 | 2.350 | 1.180 | 147 | 1330 |
| Non Nen #52 | 433 | 432 | 865 | 418 | 417 | 835 |
| TBBP-A | 116 | 99 | 215 | 63 | 54 | 117 |
| Pe 68 | 23 | 68 | 91 | 22 | 64 | 86 |

Phänomenologisch lassen sich zwei Effekte ausmachen: Die Sulfongruppe im Molekülzentrum führt zu einer stärkeren PBDD/F-Bildung, wohingegen die Veränderung der Molekülperipherie von der freien Hydroxyl-Gruppe zum Propylether die PBDD/F-Bildung insgesamt abschwächt. Allerdings bildeten zwar beide Etherderivate deutlich weniger PBDD als ihre underivatisierten Brombisphenole, dies traf aber nicht auf die PBDF zu. So entstanden bei der Thermolyse des Dibrompropylethers von TBBP-S deutlich mehr bromierte Dibenzofurane.

Zwischen den ermittelten Gehalten an PBDD und PBDF sowie der freigesetzten Menge an PBP und PBBz bestand qualitativ wie quantitativ ein direkter Bezug. So war im Pyrolysat von TBBP-S mit der größten Bromphenolkonzentration im Kondensat der höchste PBDD-Gehalt festzustellen, wohingegen PE 68 mit dem niedrigsten PBDD-Gehalt die geringste PBP Konzentration aufwies. Parallel dazu war im Kondensat von Non Nen #52 die höchste PBBz- und PBDF-Konzentration, wohingegen PE 68 mit der absolut betrachtet niedrigsten PBBz-Konzentration auch über den niedrigsten PBDF-Gehalt verfügte. Bezogen auf molare Mengen an eingesetztem FSM liegt der Korrelationskoeffizient der Gehalte an Bromphenolen und PBDD bei 0,88, unter Vernachlässigung des Anteils an 2,4-DiBP¹ bei 0,949 (vgl. Abbildung 27) und zwischen Brombenzolen und PBDF bei 0,981. Somit bestehen quantitative Zusammenhänge zwischen den erfaßten Mengen an Precursoren und dem Gehalt an PBDD/F im Kondensat.

¹ Aufgrund des 2,3-Halogenphenoltyps bildet 2,4-DiBP vorwiegend PBDF, so daß Anteil an 2,4-DiBP für die direkte PBDD-Bildung hierbei vernachlässigt werden kann.

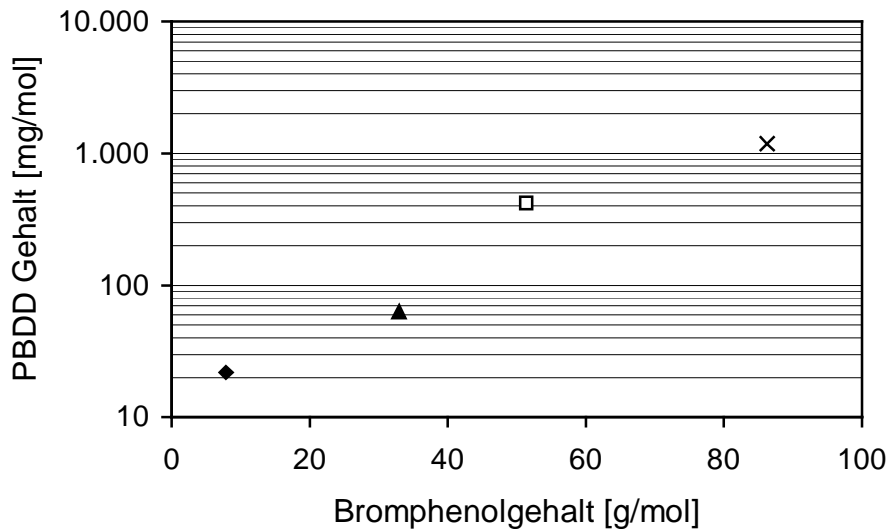


Abbildung 27: Gehalte an Bromphenolen und PBDD im Kondensat von PE 68 (◆), TBBP-A (▲), Non Nen #52 (□) und TBBP-S (X) bei den Thermolysen; Korrelationskoeffizient unter Vernachlässigung des Anteils an 2,4-DiBP: $r = 0,949$

Im direkten Vergleich der underivatisierten Bisphenole wies TBBP-S mit 2.350 mg/kg nicht nur ein erheblich höheres PBDD/F-Bildungspotential auf (TBBP-A: 215 mg/kg), sondern auch die Bildungsmaxima der PBDD und PBDF lagen bei den höher bromierten Homologen. Im Fall des TBBP-S lagen die Bildungsmaxima unter den gewählten Rahmenbedingungen bei TeBDD sowie Tri- und TeBDF, wohingegen bei TBBP-A sich diese bei DiBDD sowie DiBDF befanden (Abbildung 28).

Die Bildungsmaxima der PBDD lassen sich weitestgehend über die Homologenverteilung der PBP interpretieren, solange der Anteil an 2,4-DiBP gering ist. So ist festzustellen, daß TBBP-S erheblich mehr Tribromphenol bildete, als dies bei TBBP-A der Fall war (Abbildung 29). Durch Kondensation entstehen aus 2,4,6-Tribromphenol tetrabromierte Dibenzo-p-dioxine, die im Kondensat des TBBP-S-Pyrolysates die am stärksten vertretene Homologengruppe der PBDD darstellten. Demgegenüber wurden beim TBBP-A vorwiegend DiBP gebildet, das Bildungsmaximum liegt bei Dibromdibenzo-p-dioxinen.

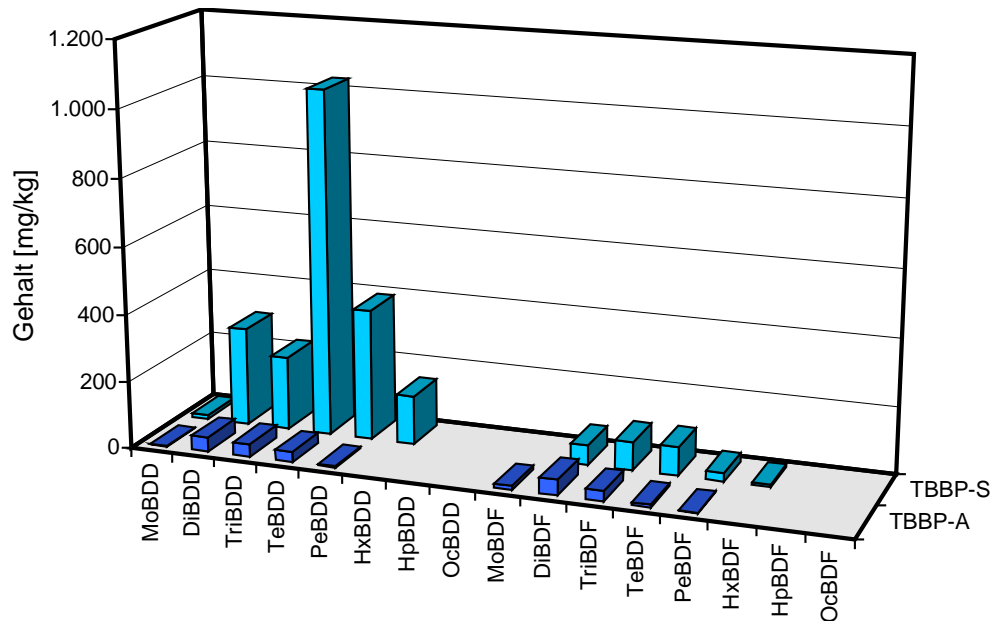


Abbildung 28: PBDD/F-Bildung bei Verbrennung von TBBP-A und TBBP-S

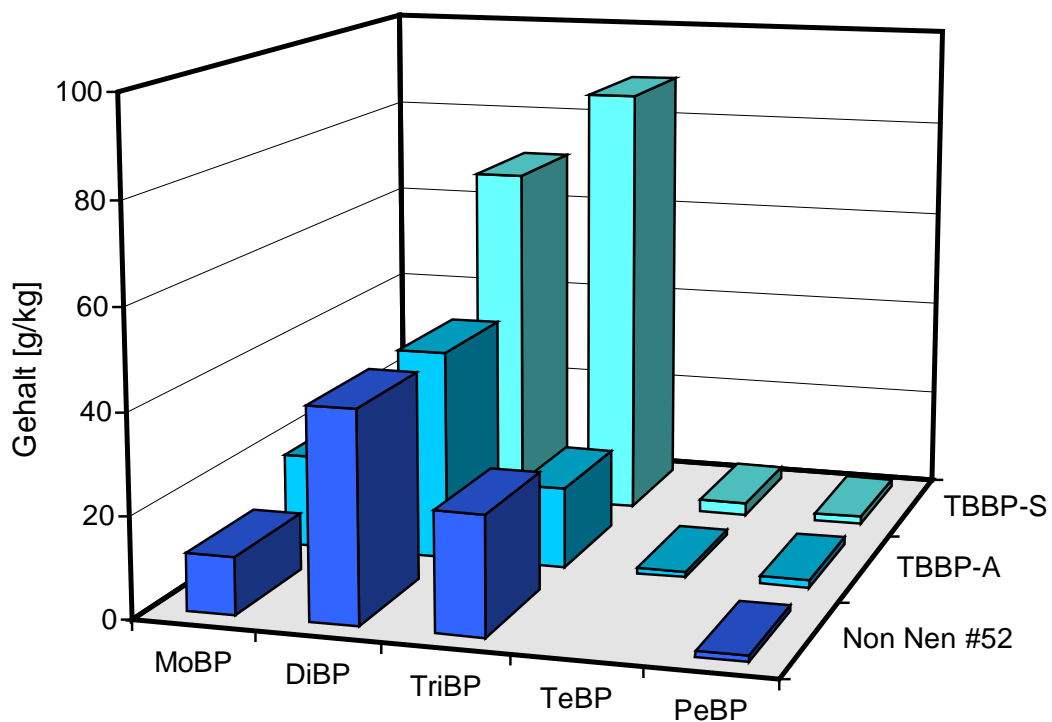
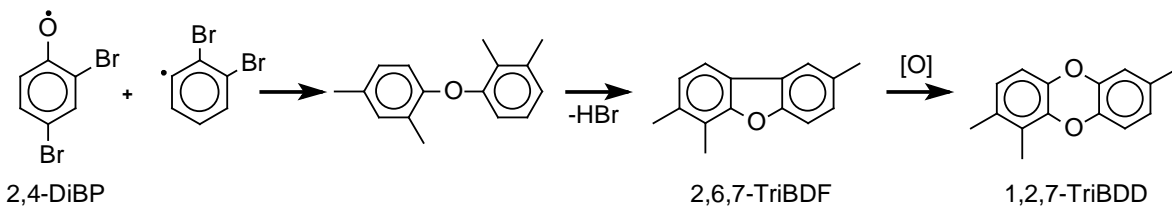


Abbildung 29: Gehalte an Bromphenolen nach Verbrennung von TBBP-A, TBBP-S und TBBP-S-dibrompropylether (Non Nen #52)

Steigt der Anteil an 2,4-DiBP an, so besteht außer der PBDD-Bildung aus den Bromphenolen noch die Möglichkeit einer Dioxinbildung aus PBP und PBBz, ge-

mäß dem 2,3-Halogenphenoltyp über eine Oxidation entstehender PBDF (Reaktionsschema 11).



Reaktionsschema 11: Reaktionsfolge zur Bildung von PBDD nach dem 2,3-Halogenphenoltyp

Die Veränderung der Peripherie vom Bisphenol zum Bisphenoether wirkt sich somit nicht nur auf die absolute Menge an PBDD/F im Kondensat aus, sondern über die Bedeutung des 2,4-DiBP auf die Konzentrationsverläufe bei den Homologengruppen, wie am Beispiel TBBP-S und TBBP-S-dibrompropylether aus Abbildung 30 deutlich wird. So befanden sich bei Non Nen #52 beide Bildungsmaxima der PBDD/F bei den dreifach bromierten Homologen. Dies ist in bezug auf die PBDD nur durch Bildung über die korrespondierenden PBDF zu erklären, da ansonsten DiBDD als die am stärksten vertretene Homologengruppe zu erwarten gewesen wäre.

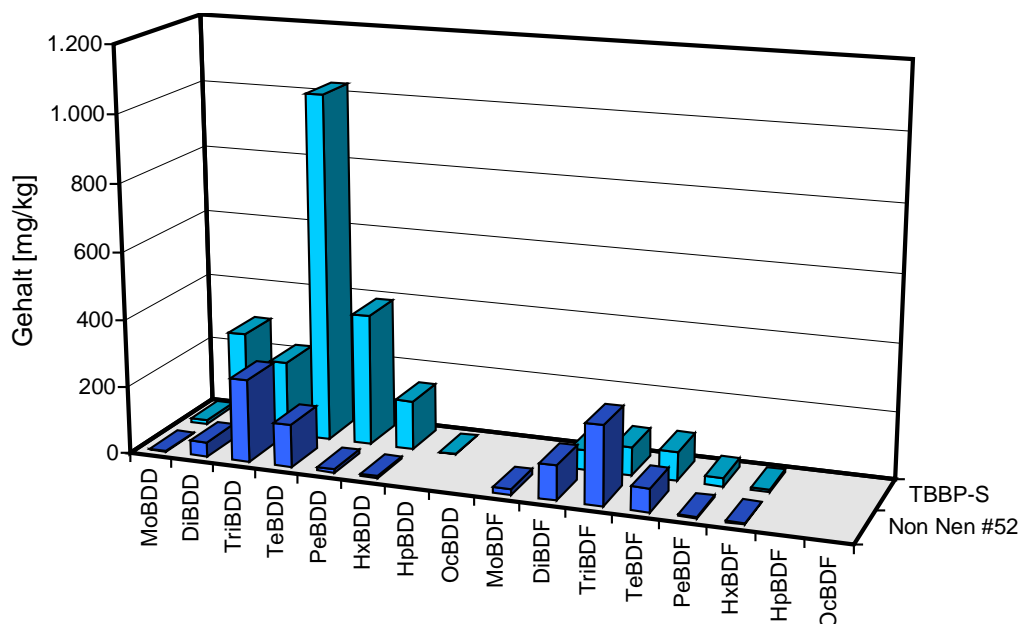


Abbildung 30: PBDD/F nach Verbrennung von TBBP-S und TBBP-S-dibrompropylether (Non Nen #52)

Dieser Unterschied zeigte sich ebenfalls zwischen TBBP-A und PE 68, deren PBDD/F-Homologenverteilungen in Abbildung 31 darstellt sind. Demnach war im thermolysierten PE 68 ein ausgeprägtes TeBDD Bildungsmaximum zu sehen und das obwohl das Bildungsmaximum der PBP bei DiBP lag (vgl. Tabelle 28, S. 80). Doch während das TeBDD aus 2,4,6-TriBP gebildet wurde, wird die Bildung niedrigomierter PBDD aus der Kondensation der PBP infolge des hohen 2,4-DiBP Anteils umgangen. Daß es nicht zu einer starken Beeinflussung des Homologenmusters über die Bildung der PBDD nach dem 2,3-Halogenphenoltyp kam, ist mitunter durch den wesentlich geringeren Gehalt an PBBz bedingt. So wies das Kondensat von Non Nen #52 einen Gehalt von 5.410 mg/kg PBBz auf, gegenüber 124 mg/kg bei PE 68.

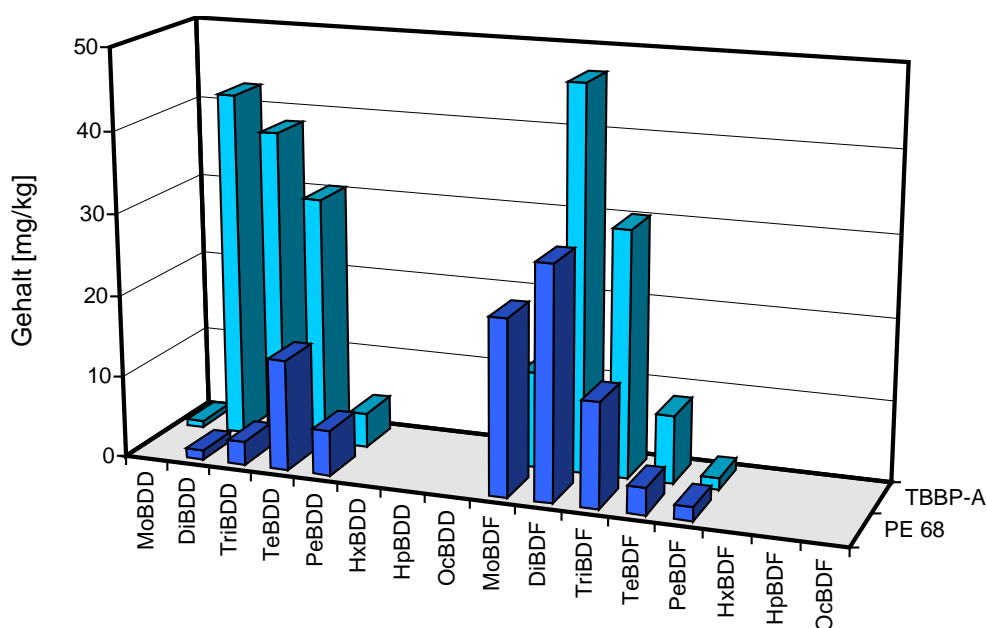


Abbildung 31: PBDD/F nach Verbrennung von TBBP-A und TBBP-A-dibrompropylether (PE 68)

Zur Interpretation der Bildungsmaxima der PBDF sind generell beide Vorläufer, Brombenzole wie Bromphenole, wichtig. Die Konzentrationsverteilung der PBDF im Homologenmuster wird jedoch durch die intramolekulare Zyklisierung der primär entstehenden Polybrombiphenyl und Polybrombiphenylether unter Wasserstoff-, Bromwasserstoff- und Bromabspaltung je nach Anzahl der ortho-ständigen

Bromatome komplex. Bei PCB ist die Cl_2 - bzw. HCl -Abspaltung bevorzugt (Zoller 1986). Insofern lassen sich die Zusammenhänge zwischen den Homologenmustern der PBDF und den Precursoren ungleich schwerer ermitteln. Trotzdem wird ein Zusammenhang ersichtlich, da TBBP-S bevorzugt TriBBz bildete und ein TeBDF-Maximum hatte, wohingegen Non Nen #52, ebenso wie TBBP-A und PE 68, vorwiegend DiBBz bildeten (Abbildung 32) und ein Konzentrationsmaximum bei den niedriger bromierten PBDF-Homologen aufwiesen.

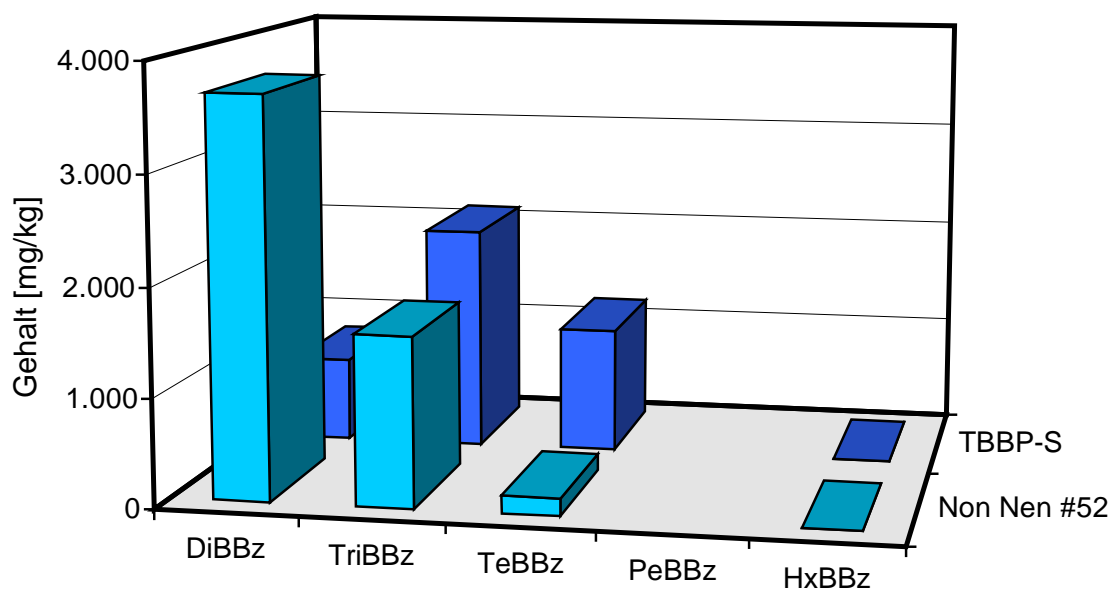


Abbildung 32: Gehalte an Brombenzolen im Kondensat der Verbrennung von TBBP-S und TBBP-S-dibrompropylether (Non Nen #52)

PBDD/F-Kongenerenverteilung

Die Anzahl der PBDD-Kongenere war entsprechend den Ausführungen aus Kapitel 5.2.2 gering. Die Homologengruppen der PBDD wurden von wenigen Isomeren dominiert, dies stützt einen Bildungsmechanismus nach dem 2,6-Halogenphenoltyp. Bei der Verbrennung der Bisphenole und Bisphenoether wurden überwiegend ortho- und para- substituierte Bromphenole freigesetzt bzw. gebildet. Den Massenspuren der DiBDD war gleichwohl zu entnehmen, daß mit dem Anteil von

2,4-Dibromphenol die Anzahl der Einzelisomere stieg. Die Massenspuren der DiBDD zeigten nur ein dominierendes Isomer im aufgereinigten Kondensat des verbrannten TBBP-S, jedoch vier Isomere nach thermischer Belastung von PE 68 (Abbildung 33). Höchstwahrscheinlich war dabei auch das Kondensationsprodukt von 2,4-DiBP, das 2,7-DiBDD, enthalten. Eine plausible Annahme, denn obwohl der Standard eine Mischung aus 2,7- und 2,8-DiBDD enthält, ist die Bildung von 2,8-DiBDD eher unwahrscheinlich.

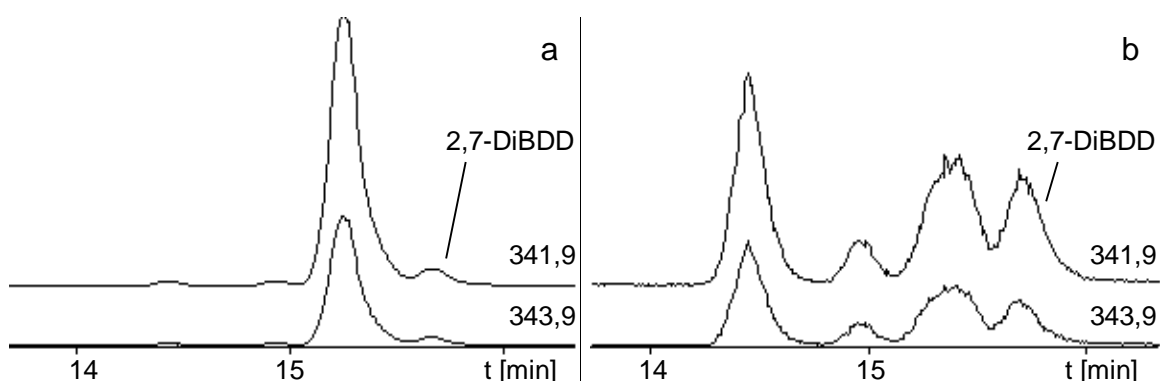
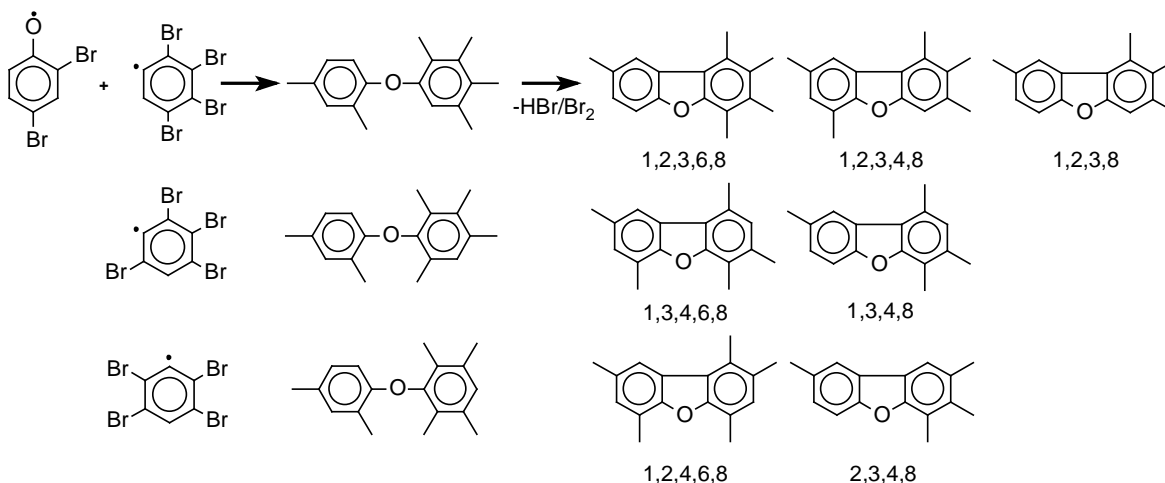


Abbildung 33: HRGC(db5 ms)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspuren der DiBDD im Kondensat des thermolysierten TBBP-S (a) und TBBP-A-dibrompropylethers (PE 68) (b); $m/z = 341,9$ und $343,9$

Demgegenüber sollte die Kongenerenanzahl der PBDF insgesamt höher sein, da einerseits die Brombenzole weitgehend isomerisiert vorliegen und andererseits die PBDF-Bildung über 2,4-DiBP zu berücksichtigen ist. Schon allein aus der Kombination von 2,4-DiBP und den TeBBz ergeben sich theoretisch vier PeBDF- und drei TeBDF-Kongeneren (Reaktionsschema 12). Die Kombination der drei TeBBz-Isomere ergibt im Primärschritt sechs unterschiedliche Biphenyle, die unter oxidierenden Bedingungen zu einer kaum überschaubaren Anzahl unterschiedlicher PeBDF führt. Die Situation wird bei den TriBBz noch komplexer, da die drei TriBBz insgesamt sieben verschiedene Radikale bilden können, aus denen 28 verschiedene PBB abzuleiten sind.



Reaktionsschema 12: Bildung von Te- und PeBDF aus 2,4-DiBP und TeBBz

Dies bestätigte sich in den Kondensaten von PE 68 und Non Nen #52, die in den PBDF-Homologengruppen jeweils deutlich mehr Einzelisomere aufwiesen, als in den Homologengruppen der PBDD. Abbildung 34 zeigt die Massenspuren der TeBDD und TeBDF im Kondensat des thermolysierten Non Nen #52.

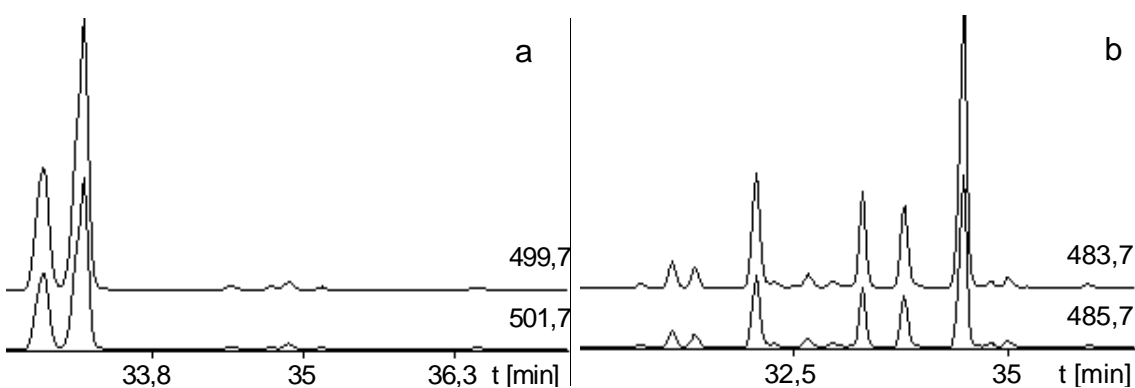


Abbildung 34: HRGC(db5 ms)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspuren der TeBDD (a) und TeBDF (b) im Kondensat des thermolysierten TBBP-S-dibrompropylethers; (a): m/z = 499,7 und 501,7; (b): m/z = 483,7 und 485,7

Nicht bestätigt wurde dieser Zusammenhang demgegenüber bei TBBP-S und TBBP-A, die sowohl bei den PBDD als auch den PBDF stark dominierende Einzelisomere in den Homologengruppen aufwiesen. Abbildung 35 zeigt die Massenspuren der TeBDF im Kondensat der beiden thermolysierten Bisphenole. Dies

deutet darauf hin, daß bei diesen beiden Verbindungen ein weiterer, bislang nicht bekannter Reaktionsmechanismus eine Rolle spielt, der selektiv die Bildung bestimmter PBDF favorisiert.

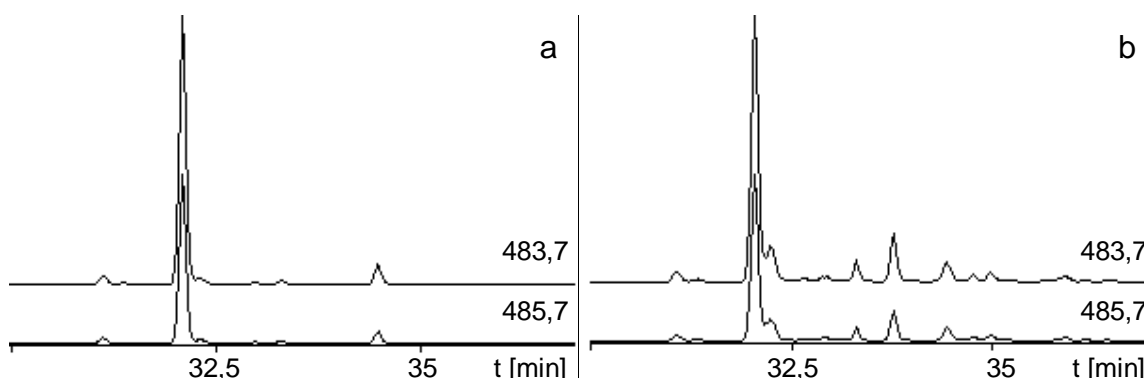


Abbildung 35: HRGC(db5 ms)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspurten der TeBDF im Kondensat des thermolysierten TBBP-A (a) und TBBP-S (b); $m/z = 483,7$ und $485,7$

Modellierung der PBDD-Homologenverteilung

Die Korrelation zwischen Bromphenolen und PBDD führt zur Überlegung, wie stark die Homologenverteilung der PBDD in diesen Fällen allein durch die in der Gasphase vorhandenen PBP determiniert wird. Sofern diese Verhältnisse durch die ermittelten Konzentrationen anzunähern sind, kann unter folgenden Annahmen eine Modellierung der PBDD-Homologenverteilung durchgeführt werden.

Prämissen zur Modellierung des PBDD-Homologenmusters:

1. Die Verteilung der Bromphenole im Kondensat gibt die Verteilung der Bromphenole in der Gasphase hinreichend genau wieder,
2. PBDD entstehen ausschließlich durch Kondensation zweier Bromphenole, die Wahrscheinlichkeit dafür ergibt sich aus dem Anteil der einzelnen Bromphenole in der Gasphase, und
3. die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten aller denkbaren Kondensationsreaktionen der Bromphenole sind in gleicher Größenordnung.

Dieser Ansatz stellt eine grobe Näherung dar, die nur für Systeme mit entsprechend bromierten Phenolstrukturen gültig ist. So führt 2,4,6-TriBP zu hohen Ausbeuten an TeBDD, wohingegen 2-MoBP und PeBP auch PBDF bilden (Thoma et al. 1986, Hutzinger et al. 1989). Bei Gültigkeit der Prämissen sollte die Homologenverteilung der PBDD aus dem normierten Anteil h der einzelnen Homologengruppen n (h_n , für $n = 1-5$) der Bromphenole im Kondensat resultieren. Die Produkte in Tabelle 31 entsprechen den theoretisch denkbaren Kondensationsreaktionen, die zur Bildung einer PBDD-Homologengruppe führen können. So kann beispielsweise ein TriBDD ebenso aus der Kondensation eines Monobromphenols (h_1) und Tetrabromphenols (h_4) entstehen wie aus der Kombination Dibromphenol (h_2) und Tribromphenol (h_3). Die Summe der Kombinationsmöglichkeiten (z. B.: $h_1 \cdot h_4 + h_2 \cdot h_3$) ergibt eine rechnerische Homologenverteilung der PBDD.

Tabelle 31: Kombinationsmöglichkeiten der Bromphenole zu PBDD und kalkulierte Homologenverteilung auf Basis der Einzelanteile h_n der bromhomologen Phenole

| PBDD | Kombinationen | | | Homologenverteilung |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|---|
| BDD | $h_1 \cdot h_2$ | | | $h_1 \cdot h_2$ |
| DiBDD | $h_1 \cdot h_3$ | $h_2 \cdot h_2$ | | $h_1 \cdot h_3 + h_2 \cdot h_2$ |
| TriBDD | $h_1 \cdot h_4$ | $h_2 \cdot h_3$ | | $h_1 \cdot h_4 + h_2 \cdot h_3$ |
| TeBDD | $h_1 \cdot h_5$ | $h_2 \cdot h_4$ | $h_3 \cdot h_3$ | $h_1 \cdot h_5 + h_2 \cdot h_4 + h_3 \cdot h_3$ |
| PeBDD | | $h_2 \cdot h_5$ | $h_3 \cdot h_4$ | $h_2 \cdot h_5 + h_3 \cdot h_4$ |
| HxBDD | | | $h_3 \cdot h_5$ | $h_3 \cdot h_5 + h_4 \cdot h_4$ |
| HpBDD | | | $h_4 \cdot h_5$ | $h_4 \cdot h_5$ |
| OcBDD | | | $h_5 \cdot h_5$ | $h_5 \cdot h_5$ |

Die in den Kondensaten bestimmten Gehalte an PBP (Tabelle 28, S. 80) wurden folglich normiert und über die geschilderten Kombinationsmöglichkeiten eine PBDD-Homologenverteilung kalkuliert. Da 2,4-DiBP einen Reaktionsweg nach dem 2,3-Halogenphenoltyp favorisiert, der nicht unmittelbar zu einer PBDD-Bildung führt, wurde der Anteil an 2,4-DiBP dabei nicht berücksichtigt. Die kalkulierten und realen Homologenverteilungen der PBDD nach der Thermolyse der bromorganischen Verbindungen sind in Abbildung 36 gegenübergestellt. Die Korrelationskoeffizienten betragen 0,40 bis 0,833. Bei den Verbrennungen von

TBBP-S und TBBP-A stimmt die kalkulierte PBDD-Homologenverteilung mit der realen weitgehend überein. In diesen Fällen werden die formulierten Randparameter offenbar hinreichend erfüllt, und über die Verteilung der Bromphenole im Kondensat läßt sich die Homologenverteilung der PBDD erklären.

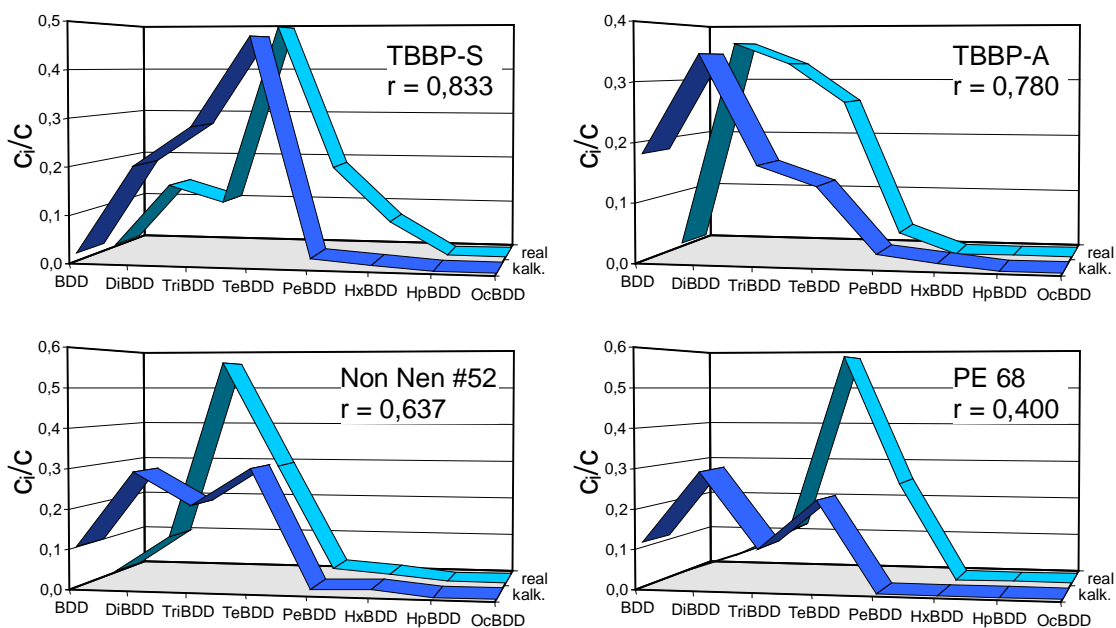


Abbildung 36: Normierte Homologenverteilungen der PBDD: Verteilung in den Brandproben (real) und kalkultiert (kalk.) auf der Basis der Homologenverteilung der Bromphenole

Demgegenüber zeigen Non Nen #52 und PE 68 weit weniger Übereinstimmung zwischen kalkulierter und realer Homologenverteilung der PBDD. Bei beiden Propylethern überwog allerdings die Bildung von 2,4-DiBP (vgl. Tabelle 28, S. 80), mögliches Indiz für eine verstärkte Bildung von PBDD über die korrespondierenden PBDF. So wiesen die PBDF bei Non Nen #52 auch ein TriBDF-Maximum auf (vgl. Abbildung 30, S. 86). Dagegen zeigte PE 68 kein TeBDF-Maximum, so daß hier andere Ursachen für die Abweichung vorliegen müssen. Infolge der vergleichsweise niedrigen Konzentration an Bromphenolen im Kondensat, erscheint jedoch die Gültigkeit der ersten beiden Prämissen als fraglich.

Zusammenfassung

Der Einfluß der chemischen Struktur auf die thermische Bildung der PBDD/F zeigte sich bei TBBP-A, TBBP-A-dibrompropylether (PE 68), TBBP-S und TBBP-S-dibrompropylether (Non Nen #52) unmittelbar in den PBDD/F-Gehalten nach den Thermolysen. So waren im Kondensat des thermolysierten TBBP-S (2.350 mg/kg) mehr PBDD/F als im TBBP-A Kondensat (215 mg/kg) und bei Non Nen #52 (865 mg/kg) mehr PBDD/F als bei PE 68 (91,1 mg/kg). Die Änderung vom aliphatischen Isopropylzentrum zur Sulfongruppe steigert somit das PBDD/F-Bildungspotential unter den gegebenen Bedingungen um den Faktor 10. Demgegenüber waren in den Kondensaten der thermolysierten Bisphenole mehr PBDD aber weniger PBDF als bei den Propyletherderivaten. Die Änderung der Hydroxyl- zur Propoxy-Gruppe mindert somit die PBDD-Bildung, erhöht jedoch das PBDF-Bildungspotential.

Die Annahme, daß die unterschiedliche Freisetzung der Vorläufersubstanzen Bromphenol und Brombenzol einen maßgeblichen Einfluß auf die PBDD/F-Bildung besitzen, bestätigt sich quantitativ wie qualitativ. So korrelieren die Gehalte an PBDD und PBDF mit den ermittelten Gehalten der Precursor PBP und PBBz. Die Homologenverteilung der Precursoren erklärt zudem weitgehend die Lage der Bildungsmaxima der PBDD/F-Homologen. Die Modellierung der PBDD-Homologenverteilung aus der Verteilung der PBP im Kondensat zur realen Verteilung der Homologengruppen ergibt Korrelationskoeffizienten zwischen 0,4 (PE 68) und 0,833 (TBBP-S).

Die Anzahl der Isomere war in den einzelnen PBDD-Homologengruppen gering. Die PBDD wiesen das typische Isomerenmuster der Hochtemperatur-Verbrennungsprozesse auf, entstehen folglich über einen Bildungsmechanismus nach dem 2,6-Halogenphenoltyp. Bei den DiBDD zeigte sich jedoch, daß mit steigendem Anteil an 2,4-DiBP auch die Anzahl der Einzelisomere steigt. Zu vermuten ist, daß dann auch Bildungsreaktionen nach dem 2,3-Halogenphenoltyp eine Rolle spielen. Die geringe Anzahl der Einzelisomere der TeBDF im Kondensat von TBBP-A und TBBP-S deutet jedoch auf einen bislang unbekannten Bildungsmechanismus für PBDF hin.

5.2.4 Synergist- und Matrixeinfluß bei Non Nen #52

Die thermische Belastung von TBBP-S-dibrompropylether (Non Nen #52) in Gegenwart von Antimontrioxid und als FSM im Material der TV-Rückwand verdeutlicht den Einfluß des Synergisten sowie polymerer Matrix auf die PBDD/F-Bildung von TBBP-S-dibrompropylether. Das Verhältnis in der Mischung von Non Nen #52 zu Antimontrioxid entsprach dabei mit 4:1 dem im Material der TV-Rückwand. Tabelle 32 stellt deren PBDD- und PBDF-Bildung gegenüber. Im Anschluß werden die Auswirkungen des Synergisten und der Matrix auf die Homologen- und Isomerenverteilung dargestellt sowie der Einfluß beider Faktoren auf die PBDD/F-Bildung diskutiert.

Tabelle 32: Bildung von PBDD und PBDF bei der Verbrennung von TBBP-S-bis-(2,3-dibrompropylether) (Non Nen #52) in Gegenwart von Antimontrioxid und als FSM in der TV-Rückwand [mg/kg]

| | PBDD | PBDF | PBDD/F |
|---|------|------|--------|
| Non Nen #52 | 433 | 432 | 865 |
| Non Nen #52 / Sb ₂ O ₃ ^a | 288 | 682 | 970 |
| TV-Rückwand | | | |
| bezogen auf die Einwaage | 0,36 | 5,5 | 5,87 |
| bezogen auf FSM-Anteil | 9,07 | 137 | 146 |

a: bezogen auf den Gehalt an FSM

Antimontrioxid führte zu einer leicht erhöhten Gesamtausbeute an PBDD/F von 865 auf 970 mg/kg (bezogen auf FSM-Anteil). Bei sinkender Ausbeute an PBDD stieg der Gehalt an PBDF von 432 auf 682 mg/kg. Demgegenüber wurden bei thermischer Belastung der TV-Rückwand mit Non Nen #52 mit Antimontrioxid als Additive nur 146 mg/kg PBDD/F gebildet, überwiegend PBDF. Die Reaktionsbedingungen waren allerdings infolge der Zündung der Brandlast und dem Verdünnungseffekt relevanter Precursoren divergent.¹

¹ Aus der Konzentration von 4 % Non Nen #52 im Konstruktionswerkstoff resultierte bei einem bimolekularen Primärschritt eine auf $1,6 \cdot 10^{-3}$ verringerte Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer PBDD/F Vorstufe.

Insgesamt beeinflusste Antimontrioxid die PBDD/F-Bildung bei Non Nen #52 gänzlich anders als bei den polybromierten Diphenylethern (PBDPE). Für diese Verbindungsklasse steigt im BIS-Ofen unter vergleichbaren Bedingungen in Gegenwart von Antimontrioxid die PBDD-Bildung um das 20-fache, die PBDF-Bildung um das 15-fache an. Hinsichtlich der Größenordnung entspricht dies der Wirkung von Metallen wie Zinn, die infolge ihres Reduktionspotentials als Elektronendonoren (SET, single electron transfer) die PBDD-Bildung katalysieren (Lenoir et al. 1994).

Während die Homologenverteilung der PBDD/F zwischen den Versuchen mit Non Nen #52 in Anwesenheit und ohne Sb_2O_3 keine großen Unterschiede aufwies, war die Verteilung im Kondensat der thermolysierten TV-Rückwand gänzlich verschieden (Abbildung 37). Nach der Pyrolyse lag infolge der Zündung des Konstruktionswerkstoffes Polypropylen eine gänzlich andere Verteilung vor, die stark vom Homologenprofil der Thermolysen ohne polymere Brandlast abwich. Hierbei entstanden vorwiegend niedrig bromierte Dibenzofurane. Das Bildungsmaximum lag bei MoBDF.

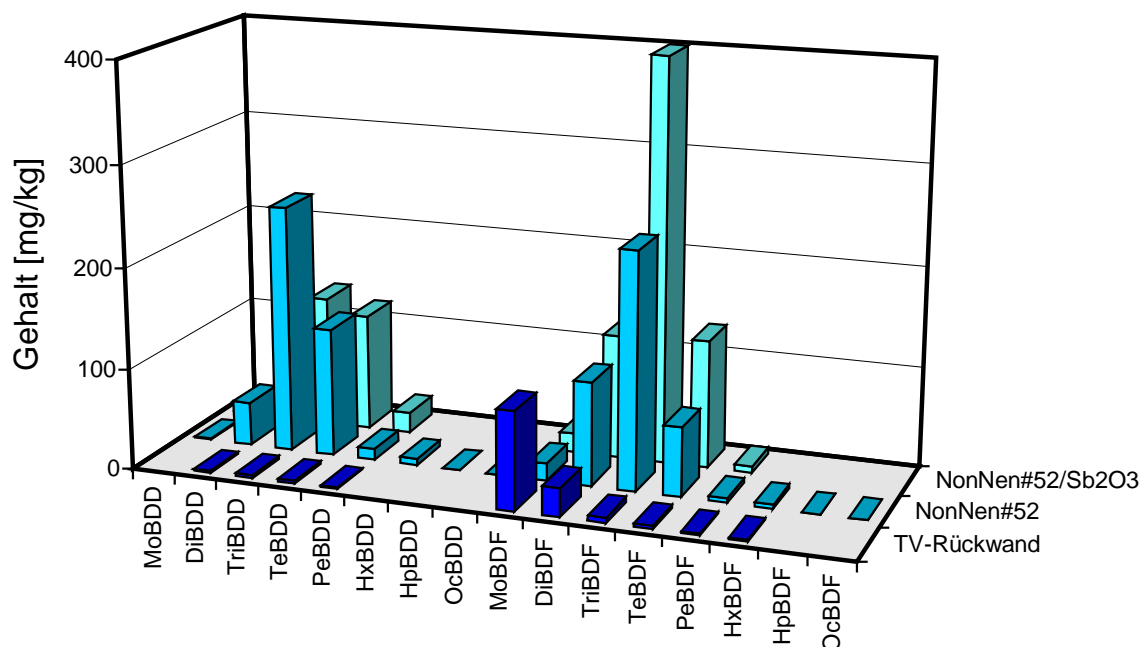


Abbildung 37: PBDD/F nach Verbrennung von TBBP-S-*bis*-dibrompropyl-ether (Non Nen #52), Non Nen #52 mit Antimontrioxid (Sb_2O_3) sowie der TV-Rückwand

Die Isomerenverteilung der TeBDD wird in Abbildung 38 dargestellt. Von Non Nen #52 (oben), mit der Verteilung eines 2,6-typischen Bildungsmechanismus, stieg der Anteil anderer Kongenere als 1,3,6,8- und 1,3,7,9-TeBDD über das Pyrolysat der TV-Rückwand (Mitte) zum Non Nen #52 mit Antimontrioxid (unten). Dieser Effekt betraf auch die anderen Homologengruppen der PBDD/F, so daß im Kondensat der TV-Rückwand und Non Nen #52/Sb₂O₃ eine stärkere Diversifikation der Kongenere festzustellen war, bei der selektiv bestimmte Kongenere bevorzugt wurden.

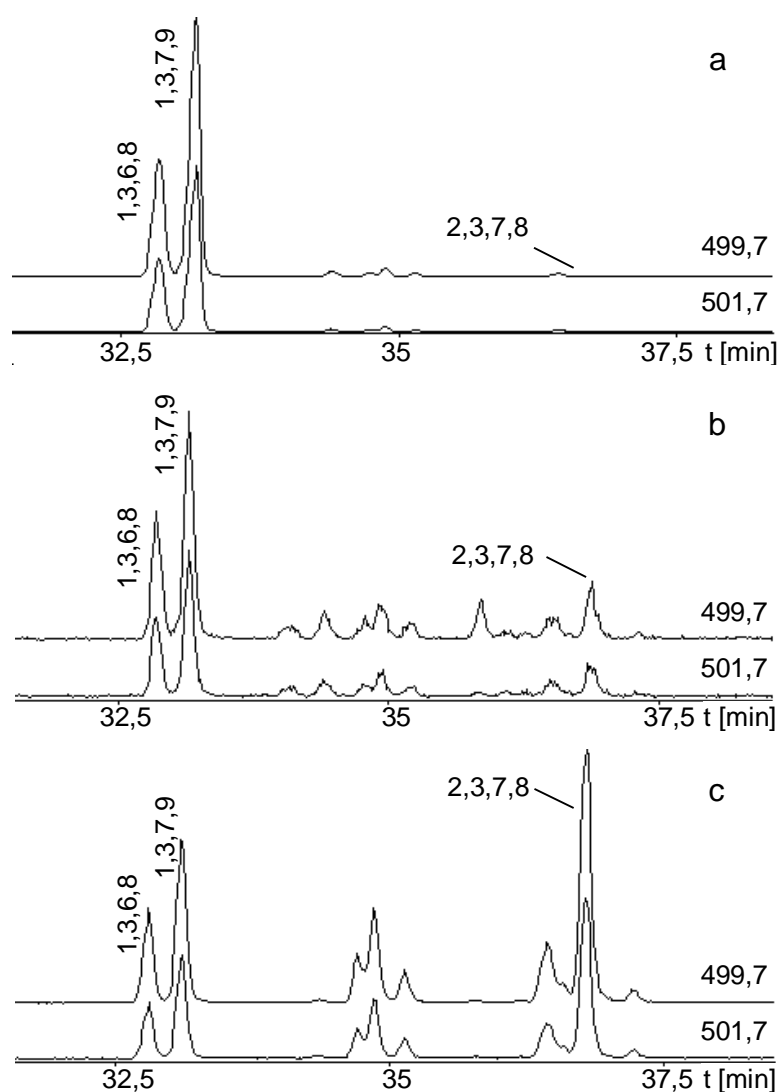


Abbildung 38: HRGC(db5 ms)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspu- ren der TeBDD im Kondensat des thermolysierten Non Nen #52 (a), der TV-Rückwand (b) sowie Non Nen #52 mit Sb₂O₃ (c); m/z = 499,7 und 501,7

Während Antimontrioxid nur einen kleinen quantitativen Effekt auf die PBDD/F-Bildung bei Verbrennung von Non Nen #52 ausübte, wirkte sich die Verschiebung der Isomerenmuster toxikologisch gravierend aus. Abbildung 39 zeigt die unterschiedliche Isomerenverteilung der TeBDF bei Non Nen #52 mit und ohne Antimontrioxid in der Brandlast. Durch die verstärkte Bildung 2,3,7,8-substituierter PBDD/F stieg die Toxizität von 1,2 auf 30,7 mg TE/kg um das 25-fache an.

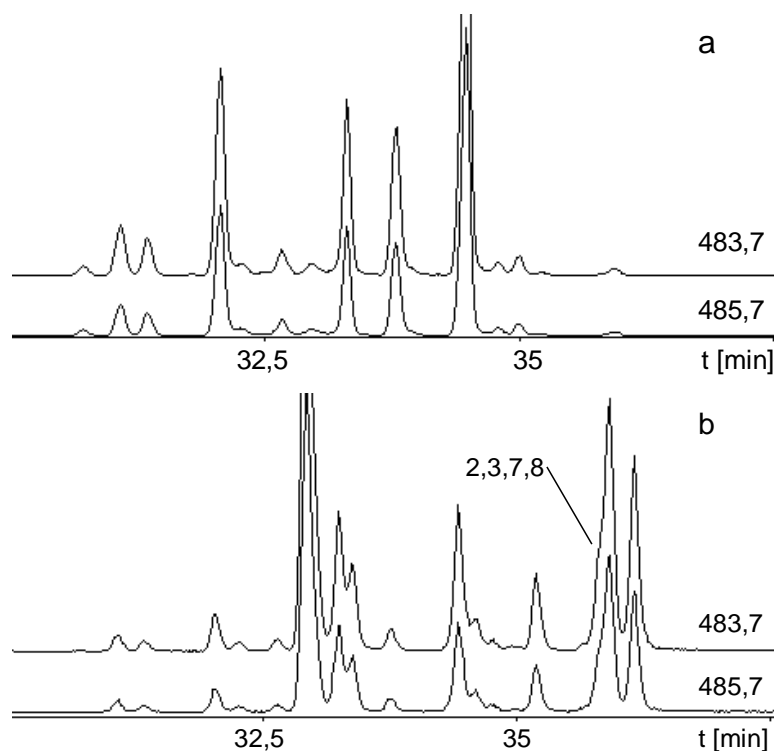


Abbildung 39: HRGC(db5 ms)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspuren der TeBDF im Kondensat des thermolysierten Non Nen #52 (a) und Non Nen #52 mit Sb_2O_3 (b); $m/z = 483,7$ und $485,7$

Ursache hierfür könnte eine spezifische Isomerisierung der PBDD/F durch Antimonspezies in der Verbrennungsluft sein. Zwei Gründe stützen diese These: Zum einen bleibt das Muster der Homologenverteilung weitgehend gleich, und zum anderen dominieren bei den für die PBDD-Bildung wichtigen Bromphenole weiterhin die ortho- und para-Substitution. Somit scheiden andere Substitutionsmuster der Precursoren als potentielle Ursache aus.

Während die Diversifikation der Kongenere in den Homologengruppen bei Non Nen #52 mit Antimontrioxid ausschließlich durch den Synergist verursacht wurde, war dies im Thermolysat der TV-Rückwand zudem Folge der veränderten Reaktionsbedingungen. Diese wurden durch die Zündung der Matrix in Bezug auf die drei Faktoren Sauerstoffangebot, Radikalkonzentration und Temperatur verändert. Insgesamt führte dies offenbar auch zu einer erheblichen Veränderung der Homologenverteilung (Abbildung 37, S.96). Die mögliche Bedeutung der einzelnen Faktoren wird im Folgenden geschildert.

1. Sauerstoffangebot

Da die Radikalkettenreaktionen in der Flamme eine schnellere Oxidation und Sauerstoffzehrung bewirken, nimmt durch die Zündung der Sauerstoffgehalt in der Verbrennungszone ab und fluktuiert aufgrund der mehrfachen Zündung und Verlöschung (vgl. Kapitel 5.2.1). Die periodischen Zündungen und die Bildung der polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe deuten auf einen Sauerstoffmangel hin. Da der Sauerstoffgehalt einen Einfluß auf die PBDD/F-Bildung (Luijk u. Govers 1992) ausübt, läßt sich insbesondere die starke Abnahme der PBDD-Konzentrationen im Kondensat interpretieren.

2. Radikalkonzentration

Durch die Zündung und Thermolyse des Polypropylens nimmt die Radikalkonzentration in der Gasphase zu. Dies hat im Wesentlichen zwei Folgen: Neben der Verdünnung freigesetzter Precursoren in der Verbrennungsluft führt dies zu möglichen Reaktionen mit aus der Thermolyse freigesetzten C_2/C_4 -Alkenen im Rahmen der *de novo*-Synthese. Da hierbei die Bildung und Zersetzung möglicher Produkte parallel abläuft, entstehen abhängig vom Brennstoff und externen Bedingungen die thermodynamisch stabilsten Verbindungen.

3. Temperatur

Infolge der Zündung der Brandlast steigen die Verbrennungstemperaturen durch die frei werdende Verbrennungswärme an. Die Einbringung von 0,5 g Polystyrol in das Verbrennungsrohr führt zu einer einminütigen Temperaturerhöhung um etwa 85 °C (Wirts 1997). Studien zur Temperaturabhängigkeit der

PBDD/F-Bildung von TBBP-A in ABS belegen eine Abnahme der PBDD zwischen 600 und 700 °C um 10 bis 85 %, bei leicht steigender PBDF-Ausbeute (Luijk u. Govers 1992). Insofern ist nicht auszuschließen, daß auch die höhere Verbrennungstemperatur und die ggf. etwas abweichende Verweilzeit in der Flamme und Nachverbrennungszone das Ergebnis beeinflußt .

Zusammenfassung

Die PBDD/F-Bildung wird bei thermischer Belastung von TBBP-S-*bis*-dibrompropylether in Gegenwart des Synergisten Antimontrioxid oder durch Inkorporation in eine Kunststoffmatrix verändert.

Antimontrioxid bewirkte einen Anstieg der Gesamtausbeute an PBDD/F von 865 auf 991 mg/kg. Während die Ausbeute an PBDD von 433 auf 288 mg/kg sank, stieg der Gehalt an PBDF von 432 auf 682 mg/kg. Folglich beeinflußt Antimontrioxid die PBDD/F-Bildung bei Non Nen #52 gänzlich anders als bei polybromierten Diphenylethern, die unter vergleichbaren Bedingungen einen Anstieg der PBDD-Bildung um das 20-fache und der PBDF-Bildung um das 15-fache aufweisen.

Die Homologenverteilung mit und ohne Synergist war im Gegensatz zur Isomerenverteilung weitgehend gleich. Infolge der verstärkten Bildung 2,3,7,8-substituierter PBDD/F stieg jedoch die Toxizität der PBDD/F im Kondensat um das 25-fache von 1,2 auf 30,7 mg TE/kg. Die von der Verbrennung von Non Nen #52 abweichende Verteilung der Einzelisomere in den Homologengruppen könnte mit einer spezifischen Isomerisierung entstehender PBDD/F verbunden sein.

Bei der Thermolyse der TV-Rückwand verringerte sich der Gehalt an PBDD/F im Vergleich zu Non Nen #52 mit Antimontrioxid von 991 auf 146 mg/kg. In Anwesenheit der Polymermatrix wurden überwiegend PBDF gebildet. Die Bildungsmaxima lagen bei MoBDF sowie TriBDD. Neben der Verdünnung relevanter Precursoren sind die Reaktionsbedingungen durch die Zündung der Brandlast verschieden. Die maßgeblichen Faktoren (1) Abnahme des Sauerstoffangebotes, (2) Erhöhung der Radikalkonzentration und (3) der Verbrennungstemperatur werden wesentliche Ursachen dieser Veränderungen sein.

5.2.5 Polymer gebundenes und freies TBBP-A

Das vergleichende PBDD/F-Bildungspotential von freiem und einpolymerisiertem TBBP-A bei thermischer Belastung ist bislang unbekannt. In Epoxidharzen wird TBBP-A in Form von bromierten Diglycidylethern (Abbildung 40) mit unbromierten Diglycidylethern gemischt und gehärtet. Derzeit wird allgemein angenommen, daß den reaktiv, sterisch fixierten TBBP-A Molekülen im Polymergerüst keine signifikante Rolle bei der PBDD/F-Bildung zukommt, und im Wesentlichen nicht fixierte, monomere TBBP-A Anteile für die PBDD/F-Bildung verantwortlich sind. Die Untersuchungen in diesem Abschnitt sollen exemplarisch zeigen, welchen Einfluß die sterische Fixierung von TBBP-A auf die Schadstoffbildung bei höheren Temperaturen besitzt. Daß das freie TBBP-A thermisch instabiler ist als das im Epoxidharz reaktiv eingebundene, ging bereits aus der Charakterisierung der Ausgangsmaterialien hervor (Kapitel 5.1.3, S. 63).

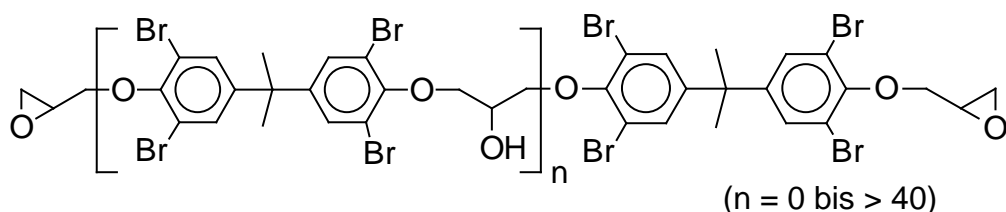


Abbildung 40: Glycidylether von Tetrabrombisphenol-A

Da ein direkter experimenteller Vergleich von additivem und polymer gebundenem TBBP-A in Epoxidharz infolge der Reaktivität des monomeren TBBP-A nicht zu realisieren ist, erfolgte dies durch Kombination der Komponenten TBBP-A und Epoxidharz und der anschließenden Inkorporation in Polyethylen im Vergleich mit bromiertem Epoxidharz in Polyethylen. In der folgenden Darstellung der Sachverhalte wird dies als freies und polymeres TBBP-A bezeichnet. Beide Ausgangsmaterialien verfügten über einen quantitativ identischen Bromgehalt von 3,6 %. Zusätzlich wurde eine Mischung aus Epoxidharz und PE im Bromwasserstoffstrom (80 mL/min) verbrannt, um den Einfluß der Kunststoffmatrix selbst zu ermitteln. Die Gehalte der PBDD/F in den Kondensaten der thermolysierten PE-Mischungen sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33: Bildung von PBDD und PBDF bei Verbrennung der verschiedenen PE-Mischungen [mg/kg]

| | PBDD | PBDF | PBDD/F |
|-------------------------------|------|------|--------|
| EP-Harz in PE mit HBr | 11,1 | 1,06 | 12,1 |
| TBBP-A mit EP-Harz in PE | | | |
| bezogen auf die Einwaage | 0,14 | 0,97 | 1,1 |
| bezogen auf den TBBP-A Anteil | 2,17 | 15,3 | 17,5 |
| Bromiertes EP-Harz in PE | | | |
| bezogen auf die Einwaage | 0,16 | 1,08 | 1,24 |
| bezogen auf den TBBP-A Anteil | 2,5 | 17,1 | 19,6 |

Bei allen Versuchen kam es zu einer Zündung der Brandlast, so daß weitgehend gleiche Reaktionsbedingungen gegeben waren. Bezogen auf den eingesetzten Anteil an TBBP-A betrug der PBDD/F-Gehalt 17,5 mg/kg im Kondensat der freien Verbindung gegenüber 19,6 mg/kg bei der polymeren. Bei der Verbrennung des Epoxidharzes in PE-Matrix im Bromwasserstoffstrom wurden 12,1 mg/kg PBDD/F festgestellt. Somit wurden bei beiden Thermolysen mit freiem oder polymerem TBBP-A mehr PBDD/F gebildet als aus dem Kunststoffgemisch ohne FSM-Zusatz im Bromwasserstoffstrom. Das Kondensat von unbromiertem Epoxidharz in Polyethylen unter Zuspeisung von Bromwasserstoffgas wies zudem ein gänzlich anderes Verhältnis von PBDD zu PBDF (11:1) auf, als bei den anderen Thermolysen (ca. 1:7).

Die Homologenverteilung der Experimente ist in Abbildung 41 dargestellt. Nach der Thermolyse war auch hinsichtlich der Homologenverteilung der PBDD/F kein nennenswerter Unterschied zwischen freiem und polymerem TBBP-A festzustellen. Wie im Fall der TV-Rückwand entstanden vorwiegend niedrigbromierte PBDF, wobei MoBDF den größten Anteil innerhalb der PBDD/F ausmachte. Ähnliche Homologenverteilungen wurden bei thermischen Belastungen von TBBP-A sowohl in Kombination mit EP-Harzen (Hutzinger et al. 1989, Dumler 1992) als auch mit anderen Kunststoffen wie ABS, PBT, PC und PP sowie von einem TBBP-A-Carbonatoligomer festgestellt (Thies et al. 1990, Dumler 1992).

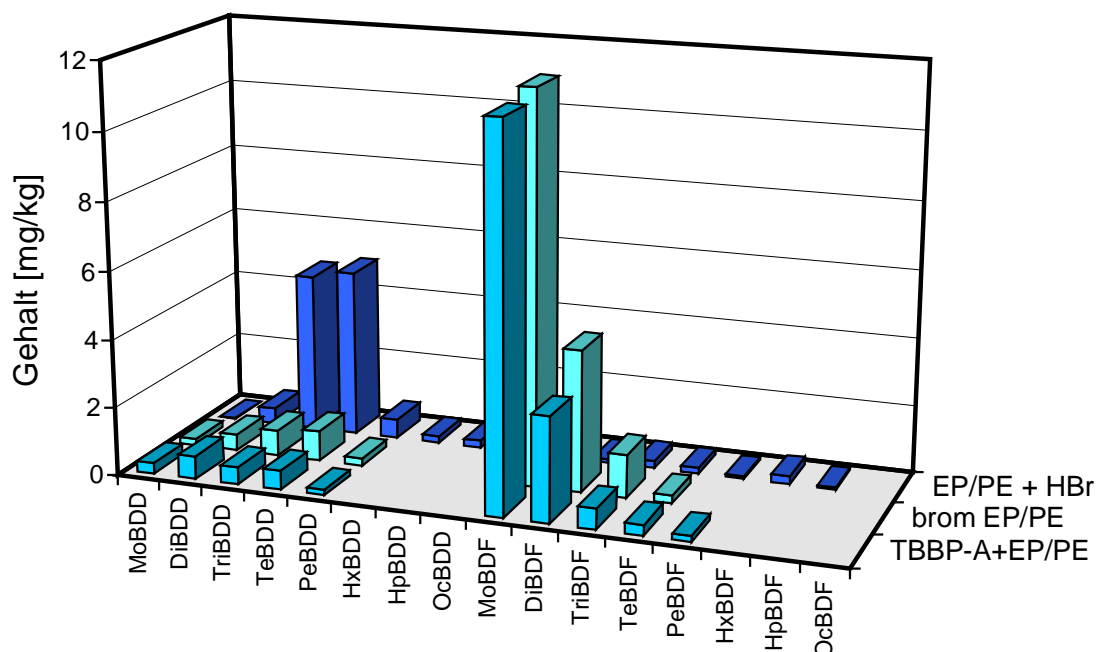


Abbildung 41: PBDD/F nach der Verbrennung von polymer gebundenem und freiem TBBP-A (brom EP/PE, TBBP-A+EP/PE) sowie der EP-Harzmischung im Bromwasserstoffstrom (EP/PE + HBr)

Demgegenüber wurden bei dem unbromierten Epoxidharz in Polyethylen bei Zusp eisung von Bromwasserstoffgas vorrangig drei- und vierfach bromierte Dibenzop-dioxine gebildet. Der wesentlich höhere Gehalt an PBDD wird die Folge des konstanten Bromwasserstoffgehalts in der Verbrennungsluft sein. Zwar entsprach der Gehalt der mittleren Konzentration, die von TBBP-A an HBr freigesetzt wurde, der Unterschied liegt jedoch in der Konstanz der eingespeisten Menge an HBr. Aus den Verbrennungen von PE und EP-Harz wurde ersichtlich, daß die Homologenverteilung der PBDD/F im Kondensat der Kunststoffmischung auf das Epoxidharz zurückzuführen war (Kapitel 5.2.6, S. 113).

Zur Absicherung des hinsichtlich der PBDD/F-Bildung von freiem und polymerem TBBP-A überraschenden Ergebnisses, wurden beide Mischungen im Röhrenofen erneut verbrannt und die gewonnenen Rohextrakte parallel zu Rückstellproben der beiden ursprünglichen Verbrennungen aufgearbeitet. Die Homologenverteilung ist in Abbildung 42 dargestellt und bestätigt, daß zwischen beiden Formen des TBBP-A in bezug auf die PBDD/F-Bildung keine gravierenden Unterschiede be-

stehen. Der unterschiedliche MoBDF-Gehalt, im Vergleich der ursprünglichen Werte zu den Gehalten der neu aufgearbeiteten Rückstallextrakte (RS), hängt mit der relativ hohen Flüchtigkeit der MoBDF zusammen. Eine Veränderung des TBBP-A bei der Herstellung der beiden Mischungen wurde durch DC-Untersuchungen ausgeschlossen. Entsprechende Extrakte belegten, daß das freie TBBP-A in der extrudierten PE-Mischung mit dem unbromierten EP-Harz weiterhin frei vorlag und das polymere TBBP-A weiterhin polymer.

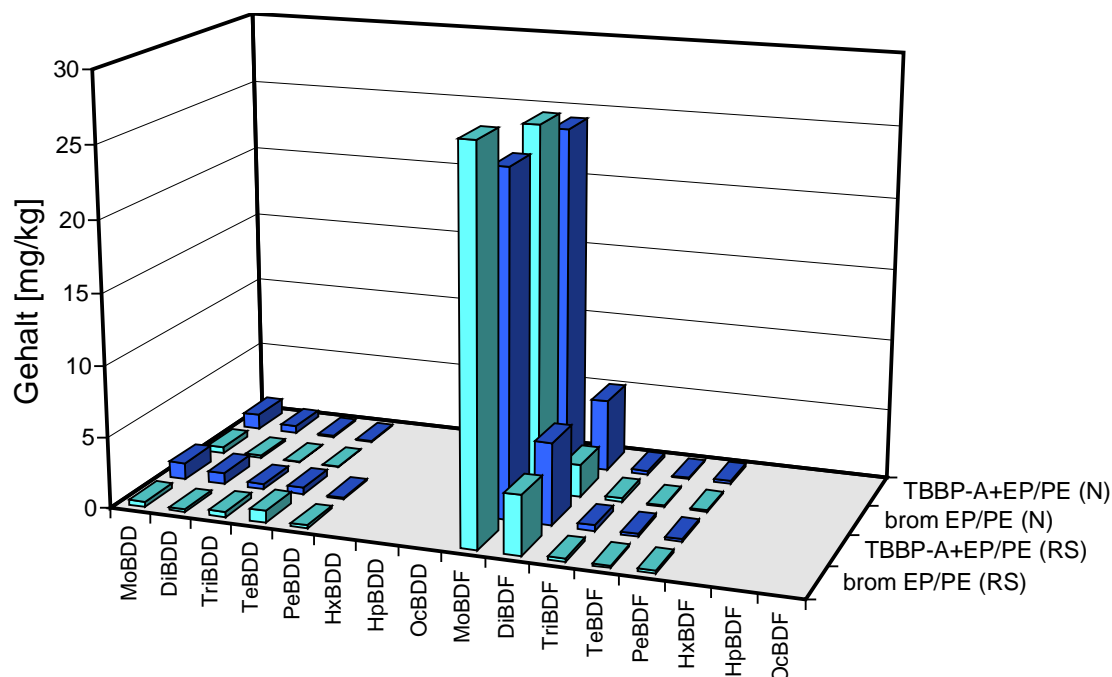


Abbildung 42: PBDD/F nach der Verbrennung von polymer gebundenem und freiem TBBP-A (brom EP/PE, TBBP-A+EP/PE); Homologenprofile der aufgearbeiteten Rückstallextrakte (RS) sowie der Extrakte der neuen Verbrennungen (N)

Die Isomerenverteilung innerhalb der Homologengruppen war in den Kondensaten der drei Thermolysen sehr ähnlich. Dies deutet auf analoge Reaktionsbedingungen für die PBDD/F-Bildung hin. Zwischen dem Kondensat des freien und polymeren TBBP-A waren hinsichtlich der Anzahl und Gewichtung der Einzelisomere kaum Unterschiede festzustellen. Der maßgebliche Unterschied zwischen dem Kondensat der Kunststoffmischung und den PE-Mischungen mit TBBP-A Anteil betraf vorwiegend die Menge der Einzelisomere. Die Isomerenverteilung der

DiBDF und TriBDD in den Kondensaten des polymeren TBBP-A und der Kunststoffmischung im HBr-Gasstrom ist in Abbildung 43 dargestellt.

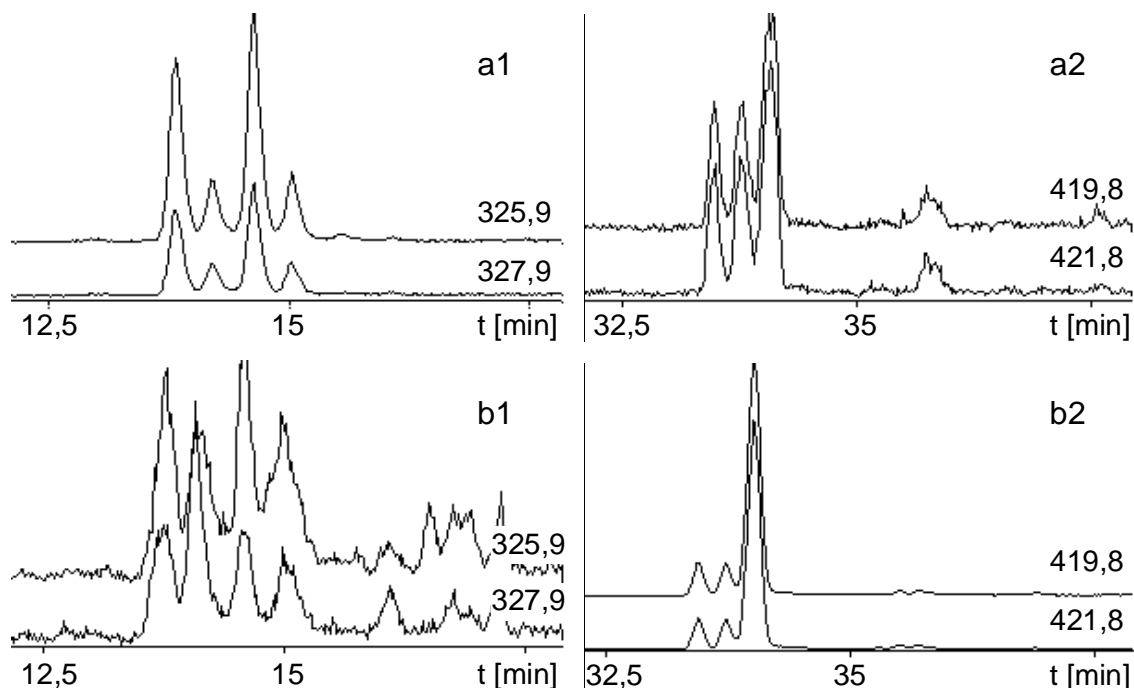


Abbildung 43: HRGC(db5 ms)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspur der DiBDF (1) und TriBDD (2) im Kondensat des thermolysierten bromierten EP-Harz in PE (a) und des unbromierten EP-Harz in PE im HBr-Gasstrom (b); DiBDF: $m/z = 325,9,7$ und $327,9$, TriBDD: $m/z = 419,8$ und $421,8$

Aus den PBDD/F-Gehalten nach den Thermolysen und der Homologenverteilung werden zwei Aspekte deutlich. Erstens entstehen in diesem Fall PBDD im Gegensatz zu PBDF auch durch Reaktionen von Thermolyseprodukten der Kunststoffmatrix mit Bromwasserstoff, und zweitens muß der PBDF-Anteil auf das Flammenschutzmittel TBBP-A zurückzuführen sein, wobei kaum Unterschiede zwischen der freien und polymeren Form bestehen. Insofern verhält sich polymer gebundenes TBBP-A trotz der kovalenten Einbindung in das polymere Rückgrat hinsichtlich der Bildung der PBDD/F bei dieser Versuchsanordnung nicht anders als das freie TBBP-A als inkorporiertes Additiv. Ein Unterschied aufgrund der sterischen Hinderung wird im Gegensatz zu Niedertemperaturprozessen nicht festgestellt.

Zusammenfassung

Unter den gegebenen Bedingungen, bei einer Ofentemperatur von 600 °C und unter Zündung der Brandlast, wurden bei der Verbrennung keine Unterschiede hinsichtlich der Gehalte, der Homologen- und Isomerenverteilungen der PBDD/F zwischen additivem und sterisch fixiertem, polymer gebundenem TBBP-A in PE festgestellt. Die bisher geteilte Auffassung, daß dem polymer gebundenen TBBP-A im Vergleich mit additivem TBBP-A keine signifikante Bedeutung für die PBDD/F-Bildung zukommt, muß somit revidiert werden.

Bei Gehalten von 17,5 mg/kg PBDD/F (additives TBBP-A) und 19,6 mg/kg (polymeres TBBP-A) wurden vorwiegend niedrig bromierte PBDF gebildet. Die Gehalte und die Homologenverteilung der PBDD/F entsprechen Ergebnissen anderer Studien zur PBDD/F-Bildung bei thermischer Belastung von mit TBBP-A flammgeschützten Polymeren (Dumler 1992).

Demgegenüber dominierten im Abgaskondensat der thermisch belasteten Mischung aus EP-Harz und PE im Bromwasserstoffstrom die PBDD. Daraus geht hervor, daß die PBDD im Gegensatz zu PBDF auch durch Reaktionen von Thermolyseprodukten der Kunststoffmatrix mit Bromwasserstoff entstehen können, und der hohe PBDF-Anteil der beiden anderen Thermolysen ausschließlich auf das Flammenschutzmittel TBBP-A zurückzuführen sein muß.

5.2.6 PBDD/F-Bildung verschiedener Kunststoffe im HBr-Strom

Zur Simulation der PBDD/F-Bildung aus Kunststoffen mit aliphatischen, aromatischen oder phenolischen Strukturelementen in Gegenwart von HBr wurden die Thermoplasten Polyethylen und Polystyrol sowie die Duomere Epoxid- und Phenolharz im HBr-Gasstrom verbrannt. Die Konzentration an Bromwasserstoff in der Gasphase entsprach gemäß Kapitel 5.2.1 der mittleren HBr-Konzentration, die bei thermischer Belastung aus TBBP-A freigesetzt wurde. Bei den Thermoplasten kam es bei 600 °C zur Zündung der Brandlast, wohingegen die Duomere nicht zündeten, obwohl die Temperatur oberhalb ihrer Zersetzungstemperatur lag.

Bildung von Bromphenolen und Brombenzolen

Ohne inkorporiertes Flammschutzmittel können sich die PBDD/F ausschließlich nach der Bromierung etwaiger Thermolyseprodukte der Kunststoffe bilden. Im Kondensat der pyrolysierten Kunststoffe waren vorwiegend niedrig bromierte Phenole enthalten, die Homologenverteilung der Bromphenole ist in Abbildung 44 dargestellt. Der Gehalt an Bromphenolen lag bei 0,2 bis 6,7 %. Mit 67.300 mg/kg wurde der höchste Gehalt an PBP im Kondensat des EP-Harzes ermittelt, demgegenüber wurden 32.200 mg/kg beim Ph-Harz, 21.300 mg/kg beim PS sowie 2.130 mg/kg im Kondensat des thermolysierten Polyethylen quantifiziert.

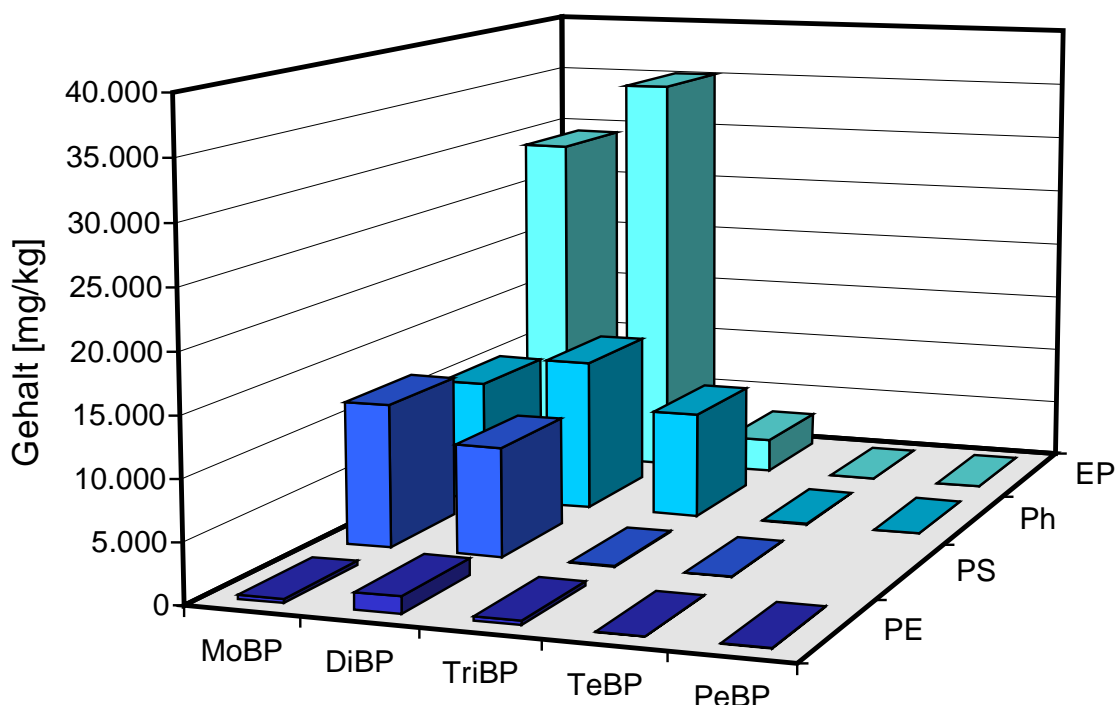


Abbildung 44: Gehalt an Bromphenolen in den Kondensaten der verbrannten Kunststoffe im Bromwasserstoffgasstrom

Erwartungsgemäß waren die höchsten Konzentrationen an Bromphenolen bei den Kunststoffen mit phenolischen Strukturelementen festzustellen. Sowohl EP- als auch Ph-Harz emittieren bei der Zersetzung größere Mengen an Phenolen (Vogt 1985, Steffan 1980), die offensichtlich in der Gasphase bromiert wurden. Die mit Abstand niedrigste Bromphenolbildung trat demgegenüber bei PE auf. Dies wird mitunter durch einen Sauerstoffmangel in der Flamme bedingt, der die Oxidation

aromatischer Zwischenprodukte behindert (Wirts 1997). Anders als bei den thermischen Belastungen der bromorganischen Verbindungen mit einer inhärenten 2,6-Struktur, überwogen innerhalb der Homologengruppen der Bromphenole 4-MoBP und 2,4-DiBP (Anhang, Tabelle A 15, S. 146).

Die Homologenverteilung der Brombenzole im Kondensat der pyrolysierten Kunststoffe ist in Abbildung 45 aufgeführt. Der Gehalt an Brombenzolen lag zwischen 5,7 (Ph-Harz) und 100 mg/kg (PE). Im Gegensatz zu den PBP waren auch größere Mengen der höher bromierten Spezies zu finden. Obwohl PE als einziger Kunststoff keine aromatischen Bestandteile aufweist, bildete sich bei der Thermolyse von PE die höchste Konzentration an Brombenzolen. PE liefert bei Temperaturen ab 600 °C generell große Mengen an Kondensationsprodukten wie BTX Aromaten (Sklorz 1998). Daß bei der Thermolyse von PS weniger bromierte Benzole als bei dem untersuchten Epoxidharz entstanden, ist mitunter durch die bevorzugte Depolymerisation unter Bildung von mono- bis heptamerem Styrol (Gurman et al. 1987) sowie die Bildung mehrkerniger Aromaten zu erklären.

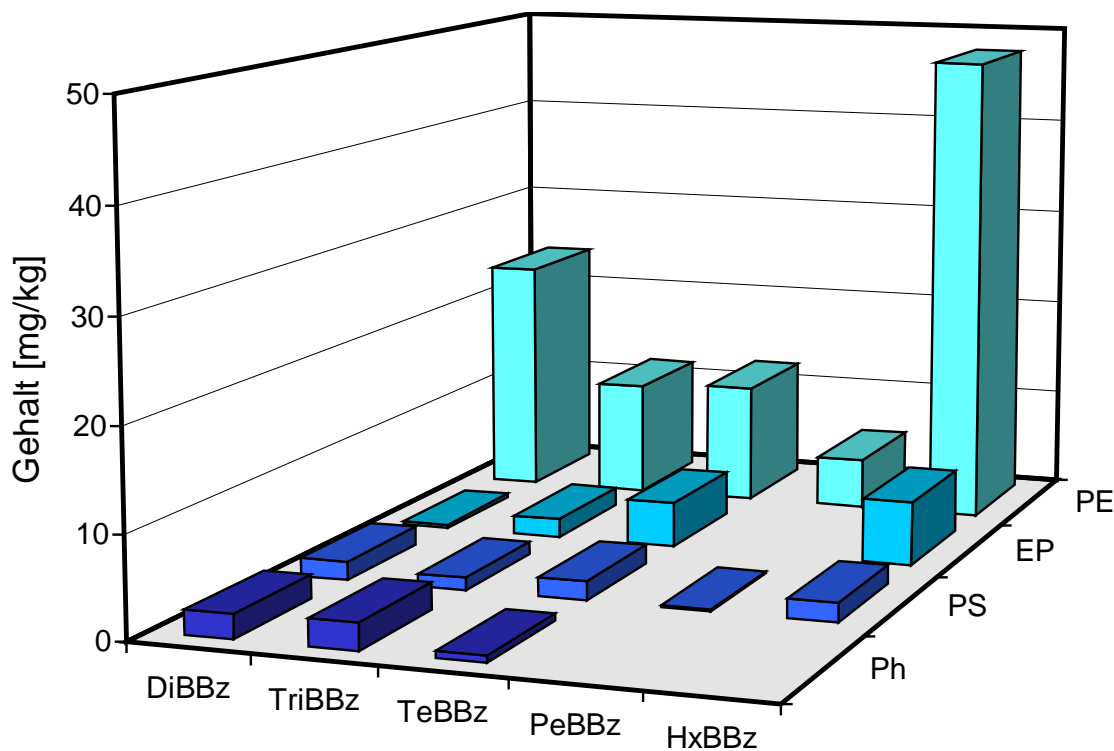
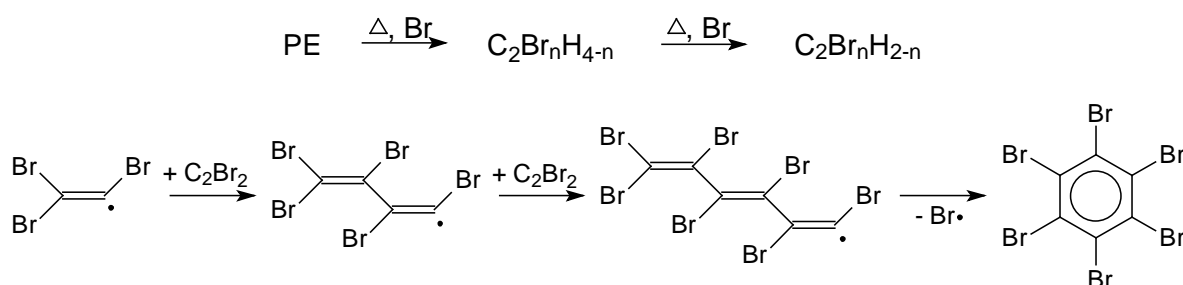


Abbildung 45: Gehalt an Brombenzolen in den Kondensaten der verbrannten Kunststoffe im Bromwasserstoffgasstrom

Der hohe Anteil an Hexabrombenzol bei PE lässt darauf schließen, daß nicht nur aromatische Zwischen- und Endprodukte bromiert wurden, sondern daß auch bromierte Grundbausteine aus C₂- und C₄-Einheiten zu bromierten Aromaten zyklisieren. Ein möglicher Reaktionsweg, der primär die Bildung bromierter Ethylen- und Acetyleneinheiten voraussetzt, ist in Reaktionsschema 13 dargestellt. Inwiefern die vergleichsweise hohen Konzentrationen an HxBBz durch die Bildung und Zyklisierung ungesättigter, perbromierter Alkenylradikale zu erklären sind, sollte durch ergänzende Studien geklärt werden. Analoge Reaktionen, wie die Entstehung perchlorierten Ethylens aus Acetylen und Chlor oberhalb von 450 °C oder die Bildung von Hexachlorbenzol bei katalysierten Reaktionen mit Kupferchlorid mit Acetylen (Taylor et al. 2000), sind durchaus bekannt.



Reaktionsschema 13: Bildung von HxBBz ausgehend von bromierten C₂-Einheiten

5.2.6.1 Polyethylen

Polyethylen verbrennt als typischer Thermoplast aus flüssiger Phase und verfügt unter den ausgewählten Kunststoffen über den höchsten Wasserstoffanteil. Der thermische Abbau von PE erfolgt durch statischen Kettenbruch und erzeugt hauptsächlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Paraffine neben geringen Anteilen an Aromaten wie Benzol und Toluol (Paabo 1987a).

Die Gesamtausbeute an PBDD/F betrug 8,47 mg/kg bei einem PBDD zu PBDF Verhältnis von 1:7. Damit zeigte sich im Vergleich zu den anderen Kunststoffen der größte Überschuß an PBDF, wobei zudem drei viertel der Gesamtmenge auf hochbromierte Furane zurückzuführen war. Der hohe Gehalt an Hexa- bis Octabromdibenzofuran korreliert mit einem vergleichsweise hohen Gehalt an Penta-

und Hexabrombenzol (5.030 sowie 47.800 µg/kg) im Kondensat. Das ungewöhnliche Homologenprofil (Abbildung 46) entsteht durch verschiedene Prozesse, die z.T. anhand der Isomerenverteilung der PBDD-Homologengruppen zu erkennen sind. Auch bei der thermischen Belastung von PE im Chlorwasserstoffstrom findet eine bevorzugte Bildung von hochchlorierten PCDF statt (Wirts 1997).

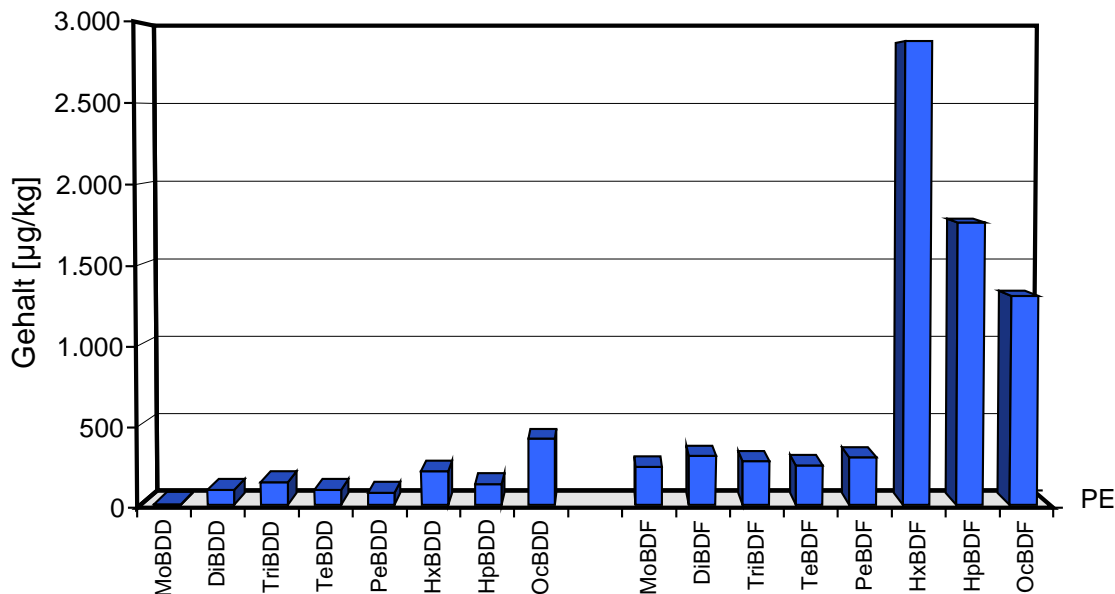


Abbildung 46: PBDD/F nach thermischer Belastung von Polyethylen unter Einspeisung von Bromwasserstoffgas

Zur Interpretation der Bildungswege der PBDD werden im Folgenden die Kongenere der DiBDD, TeBDD und HxBDD betrachtet (Abbildung 47). Die hohe Anzahl an DiBDD Isomeren (a) steht im Einklang mit dem 2,4-Dibromphenol Gehalt im Kondensat (Anhang, Tabelle A 15) und dem daraus resultierenden PBDD-Bildungsmechanismus nach dem „2,3“-Typ. Bei den TeBDD dominierten die zwei 1,3,6,8- und 1,3,7,9-substituierten Isomere die Gruppe (b), Folge des „2,6“-typischen Bildungsweges aus 2,4,6-Tribromphenol. Demgegenüber deutet der innerhalb der PBDD hohe Gehalt an höherbromierten Dibenzo-p-dioxinen und die Anzahl der Einzelisomeren wie im Fall des HxBDD (c) einen Bildungsmechanismus über die korrespondierenden PBDF an.

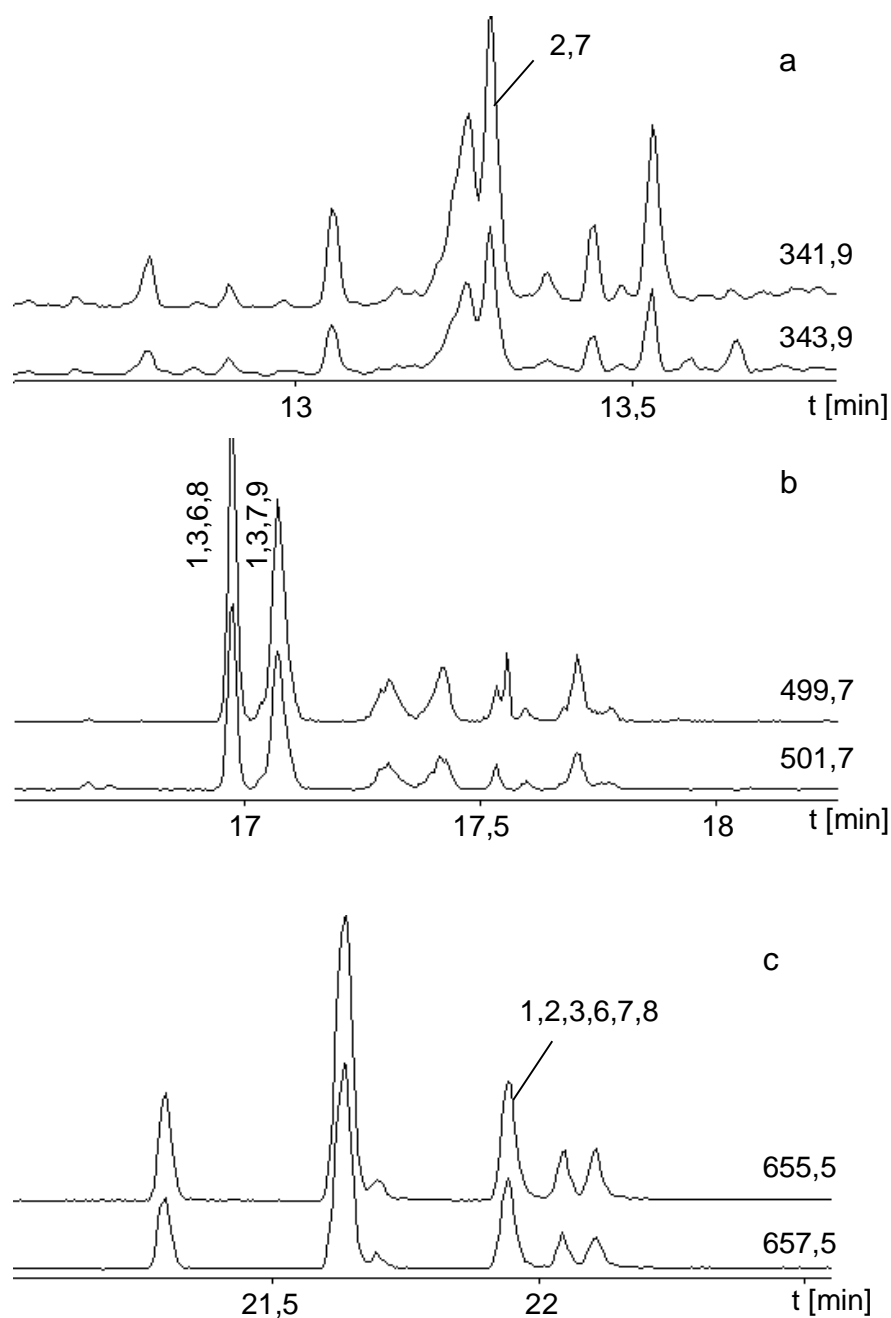


Abbildung 47: HRGC(db5 ht)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspuren der DiBDD (a), TeBDD (b) und HxBDD (c) im Kondensat des thermolysierten Polyethylens im Bromwasserstoffstrom; (a) $m/z = 341,9 / 343,9$; (b) $499,7 / 501,7$; (c) $655,5 / 657,5$

5.2.6.2 Polystyrol

PS wird bei thermischer Belastung unter Depolymerisation zersetzt, wobei unter pyrolytischen wie oxidierenden Bedingungen monomeres Styrol als Hauptkomponente emittiert wird (Wagner 1996, Zhu 1996). Bei diesem Thermoplasten erfolgt wie bei PE eine vollständige Verbrennung ohne Bildung von festen Rückständen.

Im Gegensatz zu PE kam es in der Verbrennungsapparatur zu einer pulsierenden Flammenerscheinung unter sehr starker Rußbildung und hell leuchtender Flamme. Im Abgaskondensat des PS wurde mit 1,67 mg/kg der niedrigste PBDD/F-Gehalt unter den Kunststoffen festgestellt. Vergleichbar mit PE überwog der Anteil an PBDF, der 80 % der Gesamtmenge entsprach. Im Unterschied zu PE lag eine weitgehende Gleichverteilung bei den PBDF vor, wohingegen unter den PBDD ein Bildungsmaximum bei TriBDD zu erkennen war (Abbildung 48). Die geschilderte ungewöhnliche TeBDD Isomerenverteilung (Kapitel 5.2.1, S. 77) korrespondiert mit einem mit 46 mg/kg ungewöhnlich niedrigen Gehalt an 2,4,6-Tribromphenol (Anhang, Tabelle A 15, S. 146).

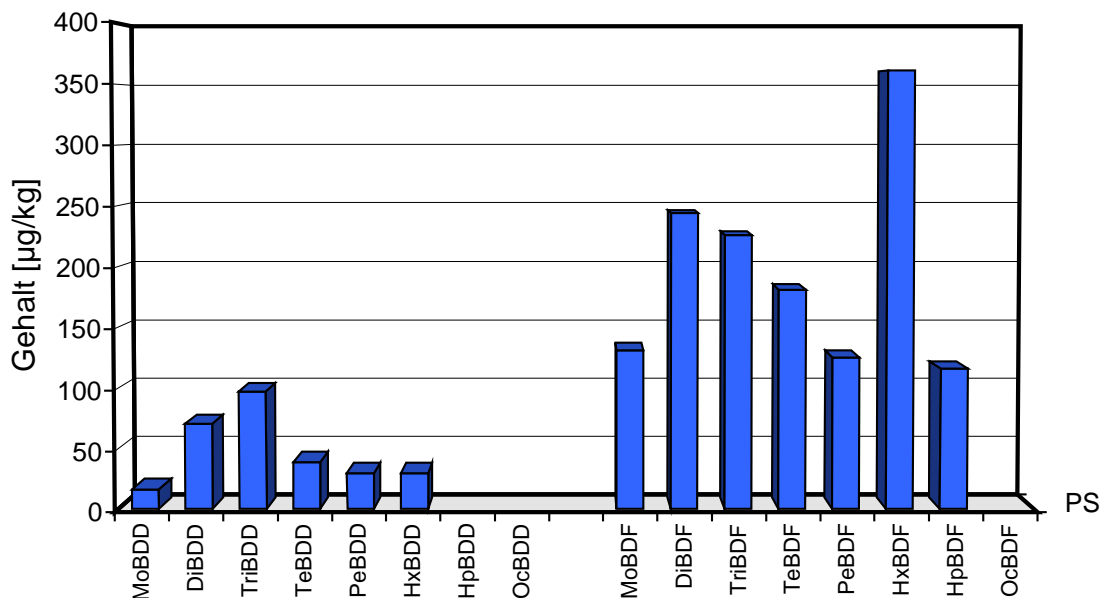


Abbildung 48: PBDD/F nach thermischer Belastung von Polystyrol unter Einspeisung von Bromwasserstoffgas

5.2.6.3 Epoxidharz

EP-Harze unterliegen bei Temperaturen oberhalb von 240 bis 350 °C der Zersetzung (Troitzsch 1981). Bei der Thermolyse von Epoxidharzen entstehen relativ unabhängig vom Sauerstoffgehalt in der Verbrennungsluft bei gleicher Temperatur vorwiegend alkylierte Phenole und aromatische Ether. Die einzelnen Pyrolyseprodukte werden in vier Gruppen eingeordnet, je nachdem aus welchen Strukturelementen sie sich gebildet haben. Die unterschiedlichen Pyrolyseprodukte entstehen aus der Propylepoxidgruppe, der Zerstörung des Bisphenol-Segments, aus sekundären Alkoholen sowie der Umlagerung der Glycidylether-Seitenketten (Cyrys 1993).

Mit 18,1 mg/kg PBDD/F-Gesamtausbeute und einem PBDD zu PBDF-Verhältnis von ca. 5 zu 1 entstand bei der Thermolyse von Epoxidharz der höchste Gehalt an PBDD. Der Gehalt an PBDD ist auf den hohen Gehalt an Bromphenolen zurückzuführen. Das Bildungsmaximum der PBDD lag bei TriBDD, wohingegen die PBDF mit TriBDF und HxBDF zwei Maxima aufwiesen.

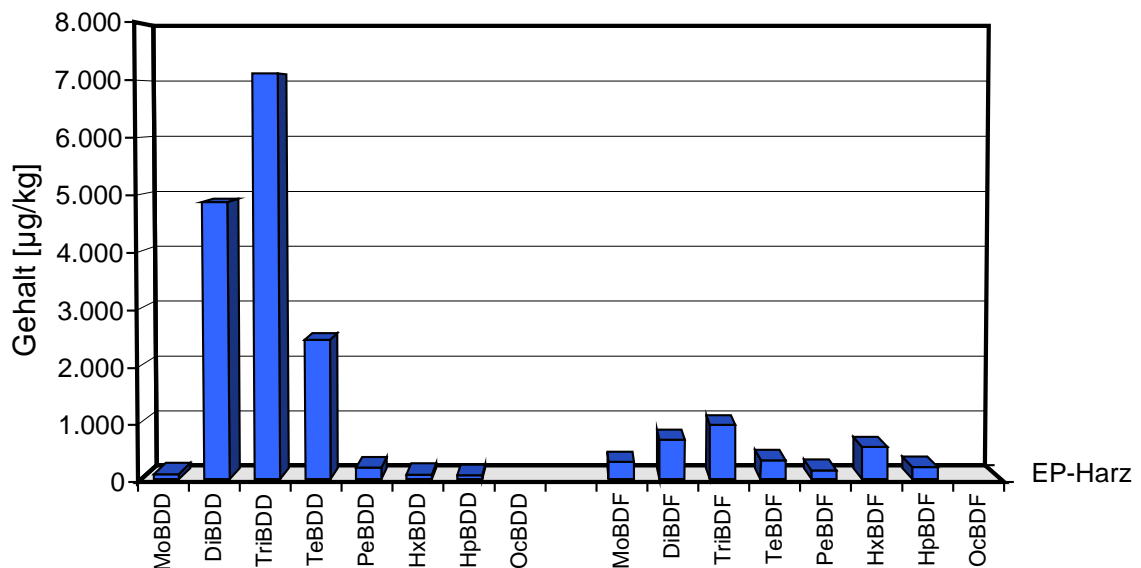


Abbildung 49: PBDD/F nach thermischer Belastung von Epoxidharz unter Einspeisung von Bromwasserstoffgas

Art und Anzahl der Einzelisomere in den Homologengruppen der HxBDF und HpBDF waren mit denen der Thermolysen von PE und PS identisch. So wurde fast ausschließlich 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF gebildet, und bei den HxBDF dominierten zwei Isomere die Homologengruppe (Abbildung 50).

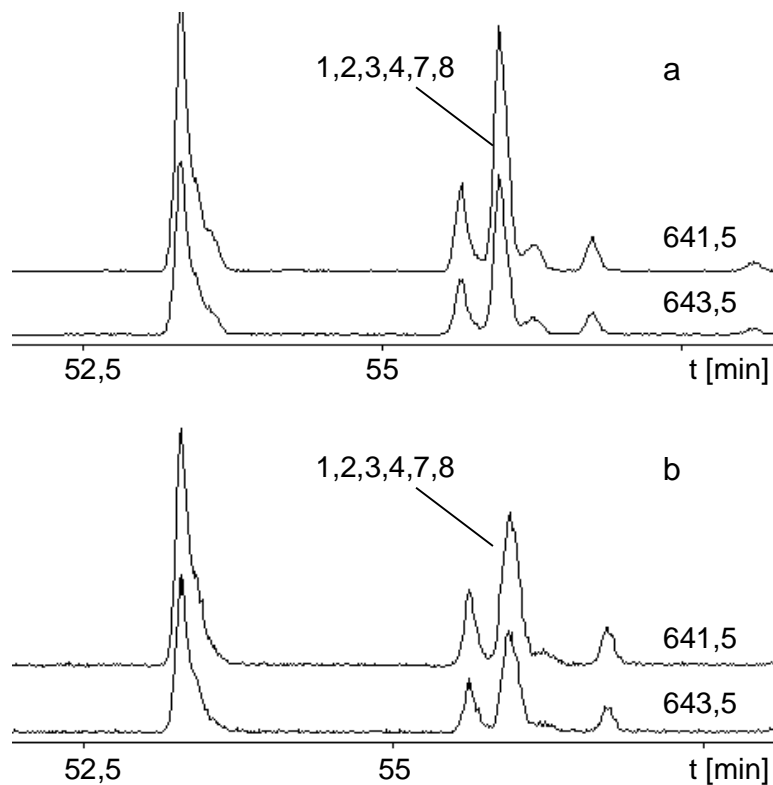
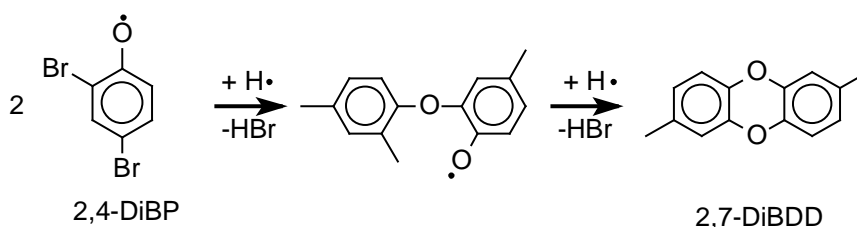
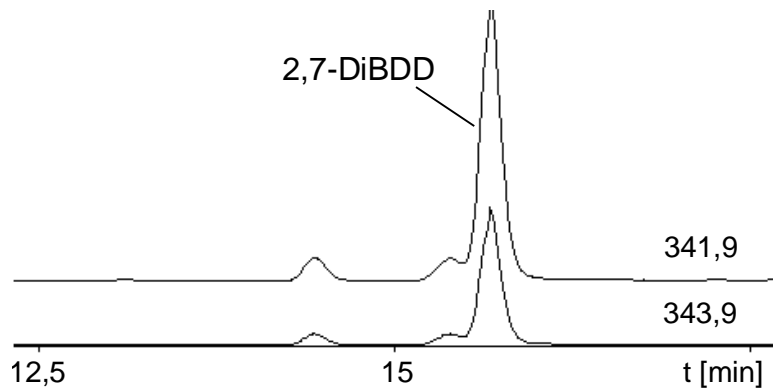


Abbildung 50: HRGC(db5 ms)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspur der HxBDF im Kondensat des thermolysierten PE (a) und EP-Harz (b) im Bromwasserstoffstrom; $m/z = 641,5$ und $643,5$

Dies deutet einen weitgehend gleichen Bildungsmechanismus an, obwohl die Reaktionsbedingungen aufgrund der chemischen Struktur der Polymere und der Zündung der Brandlast bei den Thermoplasten grundverschieden sein müßten. Infolge der niedrigen Konzentrationen höher bromierter PBP ist eine plausible Reaktionsfolge die Bildung von OcBDF aus HxBBz und anschließende Debromierung gemäß Reaktionsschema 14.

Bei den PBDD ist festzustellen, daß obwohl vorwiegend 2,4-DiBP gebildet wurden, nur wenige Isomere die Homologengruppen der DiBDD und TriBDD dominierten. Dies steht nicht im Einklang mit der Bildung nach dem 2,3-Halogenphenol-Typ, der eine größere Anzahl an Kongeneren erwarten läßt. Offenbar war die Konzentration der niedrig bromierten Brombenzole so gering, der Anteil an DiBBz beträgt nur 2,7 % der PBBz, daß dem 2,4-DiBP für einen 2,3-typischen Reaktionsweg der Reaktionspartner fehlte. Folglich scheint die Kondensation der 2,4-DiBP nach dem 2,6-Halogenphenol-Typ zu 2,7-DiBDD zu überwiegen (Reaktionsschema 15), das wahrscheinlich das dominierende Einzelisomer in der Homologengruppe der DiBDD ist (Abbildung 51).





**Abbildung 51: HRGC(db5 ms)/MSD-Chromatogramme von Einzelionenspu-
ren der DiBDD im Kondensat des thermolysierten EP-Harzes
im Bromwasserstoffstrom; $m/z = 341,9$ und $343,9$**

5.2.6.4 Phenolharz

Die Zersetzung von Phenolharzen beginnt bei etwa 300 °C (Troitzsch 1981). Oberhalb dieser Temperatur entstehen unter thermischem und oxidativem Abbau des Harzes außer Formaldehyd und Phenolen eine Reihe weiterer Verbindungen wie die BTX Aromaten und Kresole (Steffan 1980). Phenolharze neigen jedoch nicht zum Entzünden, sondern verbrennen in einem für Duromere typischen Glimmbrand. Zusätzlich tritt eine Verlangsamung des Glimmbrandes durch pyrolytische Reaktionen an der Oberfläche auf, bei denen durch Zyklisierungs- und Kondensationsreaktionen hochvernetzte, kohleartige Strukturen entstehen (Hilado 1990).

Bei der Thermolyse des Phenolharzes entstanden 3,92 mg/kg PBDD/F, bei einem PBDD zu PBDF Verhältnis von etwa 1 zu 3. Das Homologenprofil wies ein ausgeprägtes DiBDF sowie ein PeBDD Maximum auf (Abbildung 52). Beides ist auf die Bildung und den Bromierungsgrad der Benzole und Phenole zurückzuführen. So wurden im Unterschied zu den anderen Kunststoffen kein Pe oder HxBBz oberhalb der Bestimmungsgrenzen im Kondensat nachgewiesen (Anhang, Tabelle A 16).

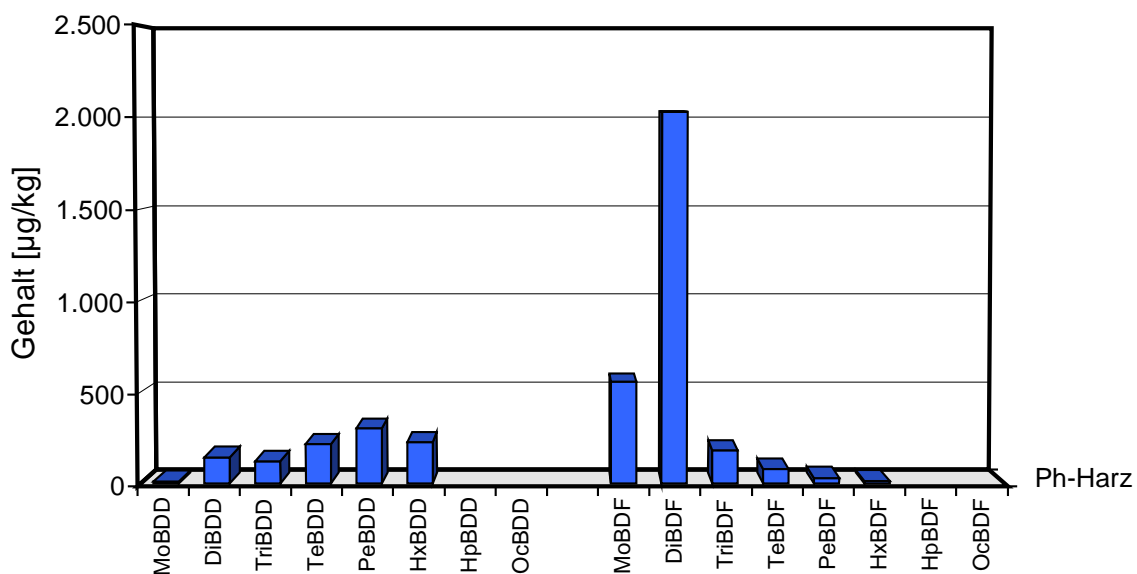


Abbildung 52: PBDD/F nach thermischer Belastung von Phenolharz unter Einspeisung von Bromwasserstoffgas

Zusammenfassung

In welchem Ausmaß aliphatische, aromatische und phenolische Strukturen in Kunststoffen auf der einen Seite und Bromquellen auf der anderen Seite im Brandgeschehen intermediär zu typischen Precursoren und PBDD/F führen, war bislang nicht bekannt. Die thermischen Belastungen von Polyethylen, Polystyrol, Epoxidharz und Phenolharz im Bromwasserstoffstrom im Röhrenofen bei 600 °C zeigen den Einfluß dieser Polymere auf die PBDD/F-Bildung.

Hinsichtlich der relevanten Precursoren ist festzustellen, daß die Gehalte an PBP in den Kondensaten bei 2.100 (PE), 21.300 (PS), 32.200 (Ph-Harz) bis 67.000 mg/kg (EP-Harz) lagen. Es wurden vorwiegend 4-MoBP und 2,4-DiBP gebildet, und nur das Kondensat des Phenolharzes enthielt einen signifikanten Gehalt an 2,4,6-TriBP. Der Gehalt an PBBz ist insgesamt zwei Größenordnungen niedriger und lag bei 5,7 (Ph-Harz), 7,1 (PS), 13,1 (EP-Harz) bis 100 mg/kg (PE). Während bei der Thermolyse des Phenolharzes TeBBz die am höchsten bromierte Spezies war, wurden bei den anderen Thermolysen auch PeBBz und HxBBz gebildet. Insbesondere PE wies einen hohen Anteil an HxBBz auf.

PBDD/F wurden in Mengen von 1,67 (PS), 3,92 (Ph-Harz), 8,47 (PE) bis 18,1 mg/kg (EP-Harz) gebildet. Bezüglich der Homologenverteilung überwogen beim PE, PS und Ph-Harz die PBDF, beim thermolysierten EP-Harz die PBDD. Die Homologenmuster der PBDF waren zwar verschieden, wiesen jedoch hinsichtlich der höher bromierten PBDF Gemeinsamkeiten auf. So stieg mit dem Gehalt an HxBBz in den Kondensaten der Gehalt an Hx- bis OcBDF, die bei PE den größten Anteil der PBDF ausmachten. Art und Anzahl der Einzelisomere der HxBDF und HpBDF waren bei PE, PS und EP-Harz gleich, so daß trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen der gleiche Bildungsmechanismus zugrunde liegen sollte.

Bei den Homologenmustern der PBDD lagen die lokalen oder globalen Bildungsmaxima bei den TriBDD (PE, PS, EP-Harz), PeBDD (Ph-Harz) und OcBDD (PE). Die Bildung der niedrig bromierten PBDD korreliert mit der bevorzugten Bildung niedrig bromierter Phenole. Bei der Bildung der höher bromierten PBDD wie OcBDD im Kondensat des thermolysierten PE erscheint die Oxidation der OcBDF als wahrscheinlich. Wie bei den anderen Thermolysen waren im Kondensat des EP-Harzes vorwiegend 2,4-substituierte DiBP enthalten. Dennoch dominierte wahrscheinlich 2,7-DiBDD als Einzelisomer die Homologengruppe der DiBDD, aufgrund einer atypischen Reaktion nach dem 2,6-Halogenphenol-Typ. Dieser Reaktionsweg wird offenbar bevorzugt, da die Konzentration der niedrig bromierten BBz-Reaktionspartner äußerst gering ist.

Die Thermolysen weisen ein komplexes Gefüge an möglichen PBDD/F-Bildungsreaktionen auf. Art und Umfang der PBDD/F-Bildung hängt entscheidend von den Reaktionsbedingungen und der Entstehung relevanter Precursoren ab. So wies das rein aliphatische PE eine stärkere PBDD/F-Bildung auf als PS, und das EP-Harz bildete mehr PBDD/F als das Phenolharz.

5.3 Bewertung der Untersuchungsergebnisse

Die in den Kapiteln 5.1 und 5.2 dargestellten Ergebnisse lassen mehrere Schlußfolgerungen zu, die im Folgenden vor dem Hintergrund des wissenschaftlichen Kenntnisstandes zur Analytik und zur thermischen PBDD/F-Bildung aus Flammenschutzmitteln (FSM) bewertet werden sollen.

Die Schwierigkeiten der Identifikation von TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) im Gehäuse der TV-Rückwand (Kapitel 5.1.1) verdeutlichen die Komplexität der Analytik von FSM in Kunststoffen des Elektro- und Elektronikbereiches. Untersuchungen zur Charakterisierung von FSM in Kunststoffen (Miekisch 1996) und zur Bewertung flammgeschützter Kunststoffe (Rieß 1999) mit chromatographisch-spektroskopischen Methoden verweisen bereits auf die erforderliche Vernetzung der Teilergebnisse. Ohne entsprechendes Referenzmaterial ist jedoch die Identifizierung einer spektroskopisch nicht näher charakterisierten Verbindung wie Non N_{en} #52 mit den dort aufgeführten analytischen Methoden nicht möglich. Um diese Lücke zu schließen, ist die NMR-Spektroskopie als klassische Methode zur Strukturaufklärung äußerst geeignet, obwohl diesem Verfahren in der Polymeradditivanalytik ansonsten eine untergeordnete Rolle zukommt (Freitag 1993).

Durch die vielfältigen physikalisch-chemischen Eigenschaften der bromorganischen FSM existiert in der Praxis keine universell anwendbare, instrumentelle Methodik zur Identifizierung. Fehler bei der Probenaufbereitung und Auswahl der instrumentellen Analytik können jedoch durch ein geeignetes Screeningverfahren zu Beginn der Analytik verhindert werden. Einen Ansatz dazu bietet die Pyrolyse-GC/MS, eine der Standardmethoden der Polymer- und Additivanalytik (Freitag 1993). Jedoch erfordert die Interpretation der Pyrogramme der flammgeschützten Kunststoffe viel Erfahrung, da die Matrix selbst einen großen Einfluß auf die Bildung der Pyrolyseprodukte ausübt (Rieß 1999).

Mehr als Zweidrittel der eingesetzten Kunststoffe im Elektro- und Elektronikbereich bestehen jedoch derzeit aus Polymeren mit vorwiegend additivem Flammenschutz (Vehlow u. Mark 1997). Zum Nachweis der FSM in diesen Kunststoffen bietet sich die Dünnschichtchromatographie (DC) als Alternative an. Die für bromorganische FSM angegebenen Trennparameter (Schindlbauer u. Dokuzovic 1975,

Zitko 1994) waren bislang auf wenige Verbindungen beschränkt und berücksichtigten nicht die Einstellung der Aktivität der Sorbensoberfläche. Dies ist aber für die verwendeten gering- oder unpolaren Fließmitteln von erheblicher Bedeutung (Frey u. Zieloff 1993).

Die Untersuchungen in Kapitel 5.1.2 zeigen, daß die DC grundsätzlich die Möglichkeit bietet, durch Kombination geeigneter Nachweisverfahren mit reproduzierbaren Retentionsfaktoren viele der am häufigsten eingesetzten FSM einfach und schnell zu identifizieren. Dies schließt auch oligomere und polymere FSM wie TBBP-A-Carbonatoligomer und Polydibromstyrol ein. Inwieweit sich das Verfahren eignet, wenn die FSM im Probenextrakt mit polymerer Restmatrix und anderen Additiven oder in heterogenen Mischfraktionen von Kunststoffen vorliegen, sollte durch weitere Studien geklärt werden. Die erfolgreiche Anpassung der Ergebnisse auf Realproben ist anzunehmen, da die Dünnschichtchromatographie bereits intensiv für qualitative und quantitative Bestimmungen von anderen Polymeradditiven genutzt wird (Freitag 1993).

Die vergleichende Betrachtung der PBDD/F-Bildung aus freiem und polymerem TBBP-A erforderte spezielle Kunststoffmischungen, die bei 200 °C aus einem Preßzylinder extrudiert wurden. Bei der Untersuchung der für die Thermolysen eingesetzten Probenmaterialien (Kapitel 5.1.3) bestätigt sich, daß die Bedingungen der Extrusion ausreichen, um durch Kondensation relevanter Vorläuferstrukturen zu einer PBDD/F-Neubildung zu führen. Diese Neubildung ist aus Extrusionsexperimenten mit TBBP-A bekannt. Studien belegen PBDD/F-Gehalte bis 100 µg/kg nach thermischer Belastung von mit TBBP-A flammgeschützten Polymeren (Craig et al. 1989, Thies et al. 1990). Ein direkter Vergleich zwischen freiem und sterisch fixiertem TBBP-A fehlte dagegen bislang. Bei diesem Vergleich zeigt sich, daß freies TBBP-A unter den gegebenen Bedingungen instabiler ist, als das in bromierten EP-Harzen vorliegende gebundene TBBP-A. Ausgehend von dem inhärenten Anteil im Ausgangsmaterial stieg der PBDD/F-Gehalt von 2,14 µg/kg auf 17,4 µg/kg beim reaktiv gebundenen TBBP-A sowie von 1,84 µg/kg auf 26,7 µg/kg beim freien TBBP-A. Auch dem überproportionalen Anstieg des PBP Gehaltes in der Mischung aus TBBP-A/EP-Harz/PE ist zu entnehmen, daß freies TBBP-A thermisch instabiler ist als reaktiv gebundenes. In Niedertem-

peraturprozessen bilden sich somit aus reaktiv eingebundenem TBBP-A weniger Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane als aus additivem TBBP-A.

Zur Klärung der in der Zielsetzung der Arbeit formulierten Fragestellungen wurden 15 Probenmaterialien in synthetischer Luft oder in synthetischer Luft unter Einspeisung von Bromwasserstoff thermolysiert. Die Konzentrationen an PBDD/F in den Kondensaten lagen zwischen 1,67 mg/kg bis 2.350 mg/kg. Die Gehalte entsprechen hinsichtlich der Größenordnung und Homologenverteilung den Angaben aus der Literatur zur thermischen Belastung von FSM und flammgeschützten Polymeren (Thies et al. 1990, Dumler 1989a).

Die in Kapitel 5.2.3 dargestellten Thermolysen mit TBBP-A und den strukturverwandten Verbindungen (Abbildung 26, S. 79) zeigen den Einfluß des Molekülzentrums und der Peripherie auf die thermische Bildung der PBDD/F. Dabei kam der unterschiedlichen Freisetzung der Vorläufersubstanzen Bromphenol und Brombenzol ein maßgeblicher Einfluß auf die PBDD/F-Bildung zu. Werden die Gehalte an PBDD/F im Kondensat denen der Precursoren PBP und PBBz gegenübergestellt, so sind qualitativ wie quantitativ Zusammenhänge auszumachen. Dies bestätigt die Annahme, daß Verbindungen mit bromierten Phenoxygruppen in der chemischen Struktur über die Freisetzung von Bromphenoxy- und Bromphenylradikalen PBDD/F bilden (Dumler 1989a, Luijk u. Govers 1992).

Statistisch belegt existieren in Verbrennungsprozessen zwei dominante Reaktionsfolgen zur PCDD Bildung (Wehrmeier et al. 1998), die im Wesentlichen auf verschieden substituierte PCP zurückzuführen sind (Ballschmiter et al. 1988). Die Einzelisomere in den Homologengruppen der PBDD und die Substitution der wesentlichen Precursoren sollten demzufolge Rückschlüsse auf einige der ablaufenden Reaktionsmechanismen zulassen.

Mit Ausnahmen der TeBDD in den Kondensaten von Non Nen #52 mit Antimontrioxid sowie von Polystyrol wiesen die TeBDD die charakteristische Isomerenverteilung der Hochtemperatur-Verbrennungsprozesse auf (Ballschmiter u. Bacher 1996), bei denen ein oder zwei Isomere das Muster dominieren. Innerhalb dieser Homologengruppe nimmt das 2,3,7,8-substituierte TeBDD eine unterge-

ordnete Rolle ein. Dieses typische Isomerenmuster entsteht aus einer Reaktion nach dem 2,6-Halogenphenol-Typ aus 2,4,6-TriBP, welches in den Kondensaten, außer beim Polystyrol, die dominierende Spezies der Tribromphenole darstellte. Im Einklang mit den in Kapitel 2.3 dargestellten Reaktionsmechanismen wuchs die Anzahl der Einzelisomere bei den niedrig bromierten PBDD mit steigendem Anteil an 2,4-DiBP an. Daß dies auf eine verstärkte PBDD-Bildung nach dem 2,3-Halogenphenol-Typ zurückzuführen ist, kann jedoch nicht bestätigt werden. So läßt sich die größere Zahl an Einzelisomeren bei den DiBDD in den Kondensaten der bromorganischen Verbindungen (Kapitel 5.2.3) alternativ aus der Kombination unterschiedlich substituierter PBP nach dem 2,6-Halogenphenol-Typ erklären.

Eine atypische Reaktion wird der Isomerenverteilung der DiBDD im Kondensat des thermolysierten EP-Harzes (Kapitel 5.2.6) zugrunde liegen. Dort dominierte das 2,7-DiBDD die Homologengruppe, das sich aus einer „2,6-typischen“ Reaktionsfolge aus 2,4-DiBP gebildet haben sollte. Daß das 2,4-DiBP nicht gemäß einer „2,3-typischen“ Reaktionsfolge reagiert hat, wird mit dem geringen Anteil an niedrig bromierten Brombenzolen zusammenhängen.

Während die Isomerenverteilungen der PBDD weitgehend über die bekannten Reaktionsmechanismen zu interpretieren waren, existieren bei den Thermolysen der bromorganischen Verbindungen (Kapitel 5.2.3) hinsichtlich der PBDF Ausnahmen. So dominierten in einigen Fällen wenige Einzelisomere die Homologengruppen der PBDF, obwohl die PBDF eigentlich grundsätzlich eine hohe Anzahl an Einzelisomeren aufweisen sollten (Ballschmiter u. Bacher 1996). Dies deutet darauf hin, daß bei einigen Thermolysen bislang nicht bekannte Reaktionsmechanismen eine Rolle spielen, die selektiv die Bildung bestimmter PBDF favorisieren. Einen Aufschluß darüber würde die Zuordnung der Substitutionsmuster aller PBDF und relevanter Precursoren bringen, die Gegenstand weiterer Studien sein sollte.

Die in Kapitel 5.2.4 dargestellten Untersuchungen belegen, daß das als Synergist zu bromorganischen Verbindungen eingesetzte Antimontrioxid die PBDD/F-Bildung von Non NEN #52 anders beeinflusst als bei polybromierten Diphenylethern (PBDPE). Im Vergleich mit PBDPE, bei denen ein Anstieg der PBDD- und PBDF-Gehalte unter analogen Bedingungen um das 20-fache bzw. 15-fache festgestellt

wurden (Lenoir 1994), stieg der Gehalt an PBDD/F im Kondensat der Mischung aus Non Nen #52 und Sb_2O_3 kaum an. Allerdings erhöhte Sb_2O_3 infolge der vermehrten Bildung 2,3,7,8-substituierter PBDD/F die Toxizität um den Faktor 25. Bei der Thermolyse des Materials der TV-Rückwand betrug der Gehalt an PBDD/F bezogen auf den Anteil an FSM im Kunststoff nur noch 146 mg/kg, im Vergleich zu 970 mg/kg bei der Mischung aus Non Nen #52 mit Sb_2O_3 (Abbildung 37, S. 96). Ebenfalls anders war die Verteilung der Homologengruppen, so bildeten sich vorwiegend niedrig bromierte PBDF. Dies zeigt, warum in Verbrennungsexperimenten ermittelte PBDD/F-Bildungspotentiale einzelner Substanzen grundsätzlich nur vergleichende Aussagen zulassen, sofern Wechselwirkungen mit polymerer Brandlast nicht berücksichtigt werden.

Substanzspezifisch können die PBDD/F-Gehalte in den Thermolysaten von FSM sowohl niedriger als auch höher sein als die Gehalte, die in Kombinationen aus FSM und Kunststoffen festgestellt werden (Ebert 1998). Die ermittelten PBDD/F-Gehalte nach der Thermolyse der Mischungen aus TBBP-A und EP-Harz in PE sowie bromiertem EP-Harz in PE (Kapitel 5.2.5) sind im Vergleich mit dem reinen TBBP-A ebenfalls niedriger.

Obwohl das freie TBBP-A in Niedertemperaturprozessen thermisch instabiler ist und eher zur Freisetzung von PBP und Bildung von PBDD/F neigt als das polymere TBBP-A (Kapitel 5.1.3), zeigten sich bei der Thermolyse im Röhrenofen kaum Unterschiede in der PBDD/F-Bildung aus freiem bzw. polymerem TBBP-A. Bezogen auf den Anteil an FSM lagen die PBDD/F-Gehalte bei 17,5 mg/kg (freies TBBP-A) und 19,6 mg/kg (polymeres TBBP-A). In Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur (Dumler 1989, Thies et al. 1990) wiesen beide Kondensate vorwiegend niedrig bromierte PBDF auf (Abbildung 41, S. 103).

Ein Teilziel der Untersuchungen war zu klären, ob sterisch fixiertes, polymeres TBBP-A sich hinsichtlich des PBDD/F-Bildungspotentials von additivem TBBP-A unterscheidet. Dies ist für das werkstoffliche Recycling von Kunststoffen aus dem Elektro- und Elektronikbereich von erheblicher Bedeutung. Werden die Ergebnisse aus Kapitel 5.1.3 und 5.2.5 subsumiert, eignet sich polymeres TBBP-A eher für ein werkstoffliches Recycling als additives, da insbesondere das PBDD/F-

Bildungspotential in Niedertemperaturprozessen geringer ist. Allerdings war bei den Thermolysen unter Zündung der Brandlast kein signifikanter Unterschied mehr festzustellen. Somit ist zu vermuten, daß auch kein Unterschied besteht, wenn entsprechende Werkstücke einem Brandfall unterliegen.

Den möglichen Einfluß des Kunststoffes im Brandfall zeigen die Resultate aus Kapitel 5.2.6. Die Untersuchungen stellten eine „worst case“ Simulation der PBDD/F-Bildung dar, da in einem realen Brand die Verbrennungsgase eine endliche Verweildauer an der Brandstelle aufweisen, um in Sekundärreaktionen zur Schadstoffbildung beizutragen.

Die vier Polymere mit ihren unterschiedlichen aliphatischen, aromatischen und phenolischen Strukturelementen führten unter thermischer Belastung im Bromwasserstoffstrom zu verschiedenen PBDD/F-Gehalten und Homologenmustern. Die Unterschiede korrelieren mit den Gehalten und Homologenprofilen der PBP und PBBz im Kondensat. Dies zeigt, daß bromierte Precursoren nicht unbedingt schon in der Brandlast vorhanden sein müssen. So entstanden bei der Thermolyse des rein aliphatischen Polyethylens mit 8,47 mg/kg mehr PBDD/F als bei Polystyrol (1,67 mg/kg) oder dem Phenolharz (3,92 mg/kg). Indizien sprechen für grundsätzliche Unterschiede in der Bildung von PBDD/F und PCDD/F. So bildet beispielsweise PS bei thermischen Belastungen im Chlorwasserstoffstrom mit 535 µg/kg mehr PCDD/F als PE mit 197 µg/kg (Wirts 1997). Daß die Ausbeuten an PBDD/F insgesamt wesentlich größer waren als vergleichbare Studien im Chlorwasserstoffstrom, sollte bei analoger Gaszusammensetzung an der längeren Verweilzeit und einer höheren Reaktivität von HBr liegen. Bromierte Precursor sind zudem reaktiver als chlorierte. Jedoch unterliegen PBDD/F in realen Brandfällen auch Austauschreaktionen, die zur Bildung gemischt halogener PBCDD/F führen (Buser 1987).

6 Zusammenfassung

Die Möglichkeiten eines werkstofflichen Recyclings von Kunststoffen aus dem Elektro- und Elektronikbereich werden maßgeblich durch die flammenhemmenden Zusätze beeinflusst (Meyer 1993). Vor diesem Hintergrund leistet die vorliegende Arbeit einerseits einen Beitrag zur Analytik von bromorganischen Flammschutzmitteln, und klärt andererseits durch Brandsimulationen in einem zur BIS-Apparatur ähnlichen Röhrenofen bislang offene Fragen zur thermischen PBDD/F-Bildung von Flammschutzmitteln und flammgeschützten Kunststoffen.

Die Identifikation von TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) in der Rückwand eines Fernsehers mit spektroskopischen (UV/Vis, IR, NMR, MS) und gekoppelt chromatographisch-spektroskopischen Methoden (GC/MS, Py-GC/MS, HPLC/UV, HPLC/MS) sowie der Elementaranalyse zeigt die erforderliche Vernetzung der instrumentellen FSM-Analytik. Da die Verbindung spektroskopisch nicht charakterisiert war, lieferte erst die im Rahmen der Additivanalytik atypische ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie die wesentlichen Hinweise auf die chemische Struktur. Bestätigt wurden die spektroskopischen Daten über die Synthese und durch eine Probe des FSM der Fa. Marubishi. Durch die vielfältigen physikalisch-chemischen Eigenschaften existiert bislang keine universell anwendbare, instrumentelle Methodik zur Identifizierung bromorganischer FSM. Deswegen wurde mit Standardlösungen der am häufigsten eingesetzten Verbindungen auf konditionierten Dünnschichtplatten mit sechs Fließmitteln und neun Nachweisverfahren ein neues Screeningverfahren entwickelt. Durch Kombination von halogenspezifischen Nachweisverfahren mit dem Fluoreszenzquenching auf Kieselgel 60 F und geeigneten Fließmitteln ließen sich die untersuchten 16 Verbindungsklassen anhand reproduzierbarer Retentionsfaktoren sicher identifizieren.

Welchen Einfluß das Molekülzentrum und die Peripherie bei FSM des TBBP-Typs besitzt, wie sich Antimontrioxid, bzw. Polymermatrix bei TBBP-S-*bis*-(2,3-dibrompropylether) auswirkt, inwieweit Unterschiede zwischen additivem und polymerem TBBP-A bestehen und welches Bildungspotential PE, PS, Epoxidharz und Phenolharz unter Einspeisung von Bromwasserstoffgas besitzen wurde über die Brandsimulationen im Röhrenofen geklärt. Bei einer Ofentemperatur von

600 °C wurden fünf bromorganische Verbindungen und zehn FSM/Kunststoff-Kombinationen in synthetischer Luft, in fünf Fällen unter Einspeisung von Bromwasserstoff, verbrannt und die Gehalte an PBDD/F, PBP und PBBz im Kondensat bestimmt. Die Isomeren innerhalb der Homologengruppen der PBDD/F bestätigen weitgehend die bekannten Bildungsreaktionen aus PBP und PBBz, so daß die Gehalte und Bildungsmaxima der PBDD/F-Homologen z. T. auch direkt auf die Gehalte und Bildungsmaxima der PBP und PBBz zurückzuführen waren.

Bei der Verbrennung der FSM des TBBP-Typs stieg der PBDD/F-Gehalt von TBBP-A-dibrompropylether mit 91,1 mg/kg, über TBBP-A (215 mg/kg) und TBBP-S-dibrompropylether (865 mg/kg) zum TBBP-S auf 2.350 mg/kg an. Die Sulfongruppe führte somit im Vergleich zur Isopropylgruppe zu einer stärkeren PBDD/F-Bildung, wohingegen die Veretherung die PBDD/F-Bildung insgesamt schwächte. Bei TBBP-A und -S läßt sich das Homologenmuster der PBDD über die ermittelten Gehalte an PBP modellieren. Bei der Verbrennung von TBBP-S-dibrompropylether mit Antimontrioxid wurde eine Erhöhung des PBDD/F-Gehaltes auf 970 mg/kg sowie eine veränderte Verteilung der Einzelisomere festgestellt. Durch die verstärkte Bildung 2,3,7,8-substituierter PBDD/F stieg die Toxizität von 1,2 auf 30,7 mg TE/kg an. Durch den Polymeranteil in der Brandlast sank der PBDD/F-Gehalt bei der TV-Rückwand mit inkorporiertem TBBP-S-dibrompropylether auf 146 mg/kg und änderte sich die Homologenverteilung.

Zwischen additivem und polymer gebundenem TBBP-A wurden nach der Verbrennung in PE keine gravierenden Unterschiede hinsichtlich der Gehalte, der Homologen- und Isomerenverteilungen der PBDD/F festgestellt. Bei Gehalten von 17,5 mg/kg (additives TBBP-A) und 19,6 mg/kg PBDD/F (polymeres TBBP-A) wurden vorwiegend niedrig bromierte PBDF gebildet. Dieses Ergebnis wurde durch wiederholte Verbrennungen bestätigt. Die bisher geteilte Auffassung, daß dem polymer gebundenen TBBP-A keine signifikante Bedeutung für die PBDD/F-Bildung zukommt, muß somit revidiert werden. Bei der Verbrennung der Kunststoffe unter Einspeisung von HBr wurden PBDD/F in Mengen von 1,67 (PS), 3,92 (Ph-Harz), 8,47 (PE) und 18,1 mg/kg (EP-Harz) gebildet. Hinsichtlich der Homologenverteilung überwogen beim PE, PS und Ph-Harz die PBDF, beim EP-Harz die PBDD. Dies zeigt den Einfluß der chemischen Struktur der einzelnen Kunststoffe auf die PBDD/F-Bildung in einem „worst-case“ Szenario.

7 Literatur

- Altwicker, E.R., Kumar, R., Konduri, R.K.N.V., Milligan M.S. (1990), The role of precursor in formation of polychloro-Dibenzo-p-dioxins and polychloro-Dibenzo-furans during heterogeneous combustion, *Chemosphere* 20, 1935-1944
- Angerer, G., Bätcher, K., Bars, P. (1993): *Verwertung von Elektronikschrott*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, S. 21
- Angerer, G., Hiessl, H. (1991): *Umweltschutz durch Mikroelektronik*, VDE-Verlag, Berlin, S. 530-541
- Annaheim, J. (1874): Ueber Oxysulfobenzid und einige neue Derivate desselben, *Liebigs Ann. Chem.* 172 (41), 28-61
- Arbeitskreis „Elektronikschrott“ (1998): Kommission der Niedersächsischen Landesregierung zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen (3. Regierungskommission); Abschlußbericht des Arbeitskreises 13 „Elektronikschrott“
- Bahadir, M., Lorenz, W. (1993): Recycling of flame retardants containing printed circuits: A study of the possible formation of polyhalogenated dibenzodioxins/-furans, *Chemosphere* 26, 2221-2229
- Ballschmiter, K., Braunmiller, I., Niemczyk, R., Swerev, M. (1988): Reaction pathways for the formation of polychlorodibenzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) in combustion processes II, *Chemosphere* 17, 995-1005
- Ballschmiter, K., Bacher, R. (1996): *Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane*, VCH, Weinheim, S. 92-113
- BASF (1982): *Kunststoffverarbeitung im Gespräch*, 2 Extrusion, 2. Aufl., BASF AG, Ludwigshafen, S. 74
- Beer, G., Flösdorff, M., Kaps, R., Schulte, U., Seintsch, R. (1999): Polyethylen hoher Dichte (PE-HD), in: *Kunststoffe* 89 (10), 34-40
- Braun, D. (1978): *Erkennen von Kunststoffen: qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mitteln*, Carl Hanser Verlag, München, S. 28-50
- Buser, H.R. (1986): Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: Thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants, *Environ. Sci. Technol.* 20, 404-408
- Buser, H.R. (1987): Brominated and brominated/chlorinated dibenzodioxins and furans: potential environmental contaminants, *Chemosphere* 16, 713-732
- ChemVerbotsV 6.7.1994: Erste Verordnung zur Änderung der Chemikalienverborsverordnung vom 6.7.1994, *Bundesgesetzblatt* 1, 1493

Cyrys, J. (1993): Zur Anwendung simultaner Thermoanalyse/Massenspektrometrie, Gaschromatographie/Massenspektrometrie auf Flammenschutzmittel und flammgeschützte Polymere, Dissertation, München

Deutsches Patentamt (1976): Flammenhemmende thermoplastische Formmasse, Auslegeschrift 22 36 435

Dumler, R., Thoma, H., Lenoir, D., Hutzinger, O. (1989): PBDF and PBDD from the combustion of bromine containing flame retarded polymers: a survey, *Chemosphere* 19, 2023-2031.

Dumler, R. (1989a): Brandversuche zur Bildung von bromierten Dibenzofuranen und -dioxinen aus flammgeschützten Kunststoffen, Dissertation, Bayreuth

Ebert, J. (1998): Untersuchungen zur Optimierung der Analytik der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane, Dissertation, Braunschweig

Freitag, W. (1993): Analysis of additives, in: Gächter, R., Müller, H.: *Plastics additives handbook*, 4. ed., Carl Hanser Verlag, München, S. 909-946

Frey, H.P., Zieloff, K. (1993): Qualitative und quantitative Dünnschichtchromatographie, VCH, Weinheim, S. 70-110

Froese J.H., Hutzinger, O. (1995): Chlorinated aromatic hydrocarbons in heterogeneous combustion reactions of C₂ aliphates, *Organohalogen Compounds* 23, 335-386

Frost & Sullivan (1997): Der europäische Markt für flammenhemmende Chemikalien (Marktanalyse), *CHEManager* 5, 33

Galli, C., Gentili, P. (1998), *Acta Chem. Scand.* 52, 67-76

Gray, A.P., Cepa, S.P., Cantrell, J.S. (1975): Intervention of the Smiles rearrangement in syntheses of dioxins: 1,2,3,6,7,8- and 1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzo-dioxin (HCDD), *Tetrahedron Lett.* 33, 2873-2876

Great Lakes (1991): Product information flame retardant chemicals, Great Lakes PE-68™, Great Lakes Chemical (Europe) Ltd.

Great Lakes (1995): Firmenprospekt der Great Lakes Chemical Cooperation „Flame retardants“, GLC-232-C 7/95 10M

Green, J. (1996): Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression – a review, in: *Flame Retardants – 101: Basic dynamics past efforts create future opportunities*, Fire Retardant Chemical Association, Maryland, 24.-27. März, 1996 Spring Conference

Green, J. (1998): Twenty-five years of flame retarding plastics, in: *Fire safety and technology – turmoil, progress, opportunities 1973 – 1998 – 2000+*, Fire Retardant Chemical Association, Atlanta, 22-25. März, 1998 Spring Conference

- Hagen, E. (1987): Analyse von Brandversuchen in großen Hallen, in: „Brand-schutz - Forschung und Praxis“ Kurzreferate zum Fachseminar, Zentralstelle für Weiterbildung der TU Braunschweig, Eigenverlag, S. 19-29
- Hahn-Deinstrop, E. (1998): Dünnschicht-Chromatographie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, S. 153-158
- Halonen, I., Tarhanen, J., Ruuskanen, J. (1995): Catalyzed formation of organic chlorinated compounds in combustion of liquid fuel, *Organohalogen Compounds* 23, 383-386.
- Hauk, A. (1994): Analytische und toxikologische Charakterisierung von Verbrennungsprodukten technischer und natürlicher Polymere, Dissertation, Bayreuth
- Hellerich, W. (1978): Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfung, Kennwerte, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, München
- Hesse, W. (1979): Phenolharze, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH, Weinheim, Band 18, S. 245-257
- Hilado C.J. (1990): Flammability handbook for plastics, 4th edit., Technomic Publishing Comp., Lancaster, USA, S. 37-51
- Holdermann, T.S., Cramer, P.H. (1995): Updated results of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and reporting under the toxic substance control act (TSCA), *Organohalogen Compounds* 24, 137-140
- Huang, A., Buekens, A. (1999): Comparision of dioxin formation level in laboratory gas-phase flow reactors with those calculated using the Shaub-Tsang mechanism, *Chemosphere* 38 (7), 1595-1602
- Hummel, D.O., Scholl, F. (1981): Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse, 2. Aufl., Band 3, Carl Hanser Verlag und VCH, München, S. 121-122
- Hutzinger, O., Dumler, R., Lenoir, D., Teufl, C., Thoma, H. (1989): PBDD and PBDF from brominated flame retardants: combustion equipment, analytical methodology and synthesis of standards, *Chemosphere* 18 (1-6), 1235-1242
- Jork, H., Funk, W., Fischer, W., Wimmer, H. (1994a): Thin-Layer chromatography, Vol 1b, VCH, Weinheim, S. 372-375.
- Jork et al. (1994b): a.a.O., S. 227-231
- Kanters, M.J., Louw, R. (1996): Slow combustion of pentachlorophenol in toluene, *Chemosphere* 33 (10), 1889-1896
- Kojima, S. Ogawa, Y. (1979): On fire retardants for wood and plastics, in: FRCA International Symposium, 25.-28. März, New Orleans, Louisiana
- Kojima, T. (1998): Persönliche Mitteilung, Marubishi Oil Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan
- Kolb, M. (1993): Entwicklung einer analytischen Trennmethode zur Bestimmung organischer Schadstoffe in Sedimenten, Dissertation, Braunschweig

- de Kruijf, N., Schouten, A. (1991): Identification and determination of antimicrobial agents, *Parfümerie und Kosmetik* 6, 386-398
- Lenoir, D., Kampke-Thiel, K. (1995): Formation of polybrominated dibenzodioxins and dibenzofurans in laboratory combustion processes of brominated flame retardants, *ACS Symp. Ser. 599 (Fire and Polymers II)*, 377-392
- Lenoir, D., Zier, B., Bieniek, D., Kettrup, A. (1994): The influence of water and metals on PBDD/F concentration in incineration of decabrombiphenyl ether in polymeric matrices, *Chemosphere* 28 (11), 1921-1928
- Löser, E., Ivens, I. (1989): Preliminary results of a 3 month toxicity study on rats with 2,3,7,8-tetrabromodibenzo-p-dioxin, *Chemosphere* 19, 759-764
- Lohs, K. (1994): Elektro- und Elektronikschrott aus toxikologischer Sicht, *AbfallwirtschaftsJournal* 6, 855-857
- Luijk, R., Wever, H., Olie, K., Govers, H.A.J., Boon, J.J. (1991): The influence of the polymer matrix on the formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDD) and polybrominated dibenzofurans (PBDF), *Chemosphere* 23 (8-10), 1173-1183
- Luijk, R., Govers, H.A.J. (1992): The formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDF) during pyrolysis of polymer blends containing brominated flame retardants, *Chemosphere* 25 (3), 361-374
- Marubishi (1997): Safety data sheet Non Nen #52, Marubishi Oil Chemical Co., Ltd., Osaka, Japan
- Mason, G., Denomme, M.A., Safe, L. (1987): Polybrominated and chlorinated dibenzo-p-dioxins: synthesis, biological and toxic effects and structure-activity relationships, *Chemosphere* 16, 1729-1731
- Merz, W., Neu, H.-J., Kuck, M., Winkler, K., Gorbach, S., Muffler, H. (1986): Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 325, 449-460
- Meyer, H. (1993): Flammenschutzmittel entscheiden über die Wiederverwendbarkeit, *Kunststoffe* 83, 253-257.
- Meyerhans, K.M. (1971): Epoxidharze auf der Basis von Epichlorhydrin und Bisphenol A, in: Vieweg, R., Reiher, M., Scheurlen, H.: *Kunststoffhandbuch*, Band XI, Carl Hanser Verlag, München, S. 99-117
- Miekisch, W. (1996): Charakterisierung von Flammenschutzmitteln in Kunststoffen der Elektrotechnik mit chromatographisch-spektroskopischen Methoden, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg
- Minghui, Z., Zhicheng, B., Xiaobai, X., Keou, W. (1996): Formation of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from the pyrolysis of hexachlorocyclohexane in the presence of Iron(III)oxide, *Chemosphere* 32, 595-602
- Müller, W., Jagdmann, S. (1999): Polyethylen niederer Dichte (PE-LD, PE-LLD), in: *Kunststoffe* 89 (10), 26-32

- Muskopf, J.W., McCollister, S.B. (1987): Epoxy Resins, in: Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 5. rev. ed., VCH, Weinheim, S. 547-563
- Nickel, W. (1995): Kunststoffe in der Elektro- und Elektronikindustrie und ihre Recyclingchancen in: Brandrup, J., Bittner, M., Michaeli, W., Menges, G. (Hrsg.): Die Wiederverwertung von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München, S. 578-590
- OECD Organization for Economic Cooperation and Development (1993): Brominated Flame Retardants, draft status report, Paris
- Paabo, M., Levin B.C. (1987): A literature review of the nature and toxicity of the decomposition products of polyethylene, Fire and Materials 4, 55-70
- Pieper, A. (1994): Untersuchung halogen-organischer Verbindungen in ausgewählten Proben von Fahrzeugbränden, Diplomarbeit, Braunschweig
- Pisanenko, D.A., Smirnov-Zamkov, Yu.N., Grib, O.K. (1988): Synthese und pestizide Aktivität der Ether des halogenhaltigen 4,4'-Dioxydiphenylsulfons, Vestnik Kievskogo politechniceskogo Instituta. Chimiceskoe masinostroenie i t Kievskij politechniceskij Institut 25, 79-82.
- Richter, H., Lorenz, W., Bahadir, M. (1997): Examination of organic and inorganic xenobiotics in equipped printed circuits, Chemosphere 35, 169-179
- Richter, H. (1999): Brandsimulation durch Mikroverbrennung, Dissertation, TU Braunschweig
- Rieß, M., van Eldik, R. (1998): Identification of brominated flame retardants in polymeric materials by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet detection, J. Chromatogr. A 827, 65-71
- Rieß, M. (1999): Entwicklung chromatographisch-spektroskopischer Methoden zur Bewertung flammgeschützter Kunststoffe, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg
- Ritterbusch, J. (1993): Untersuchungen zum Verbleib und zur Dekontamination von PBDD/F in Abfallproben eines umweltanalytischen Labors, Diplomarbeit, Braunschweig
- Schindlbauer, H., Dokuzovic, L. (1975): Nachweis und Bestimmung von Flammenschutzmitteln in Polystyrol, Z. Anal. Chem. 276, 285-289
- Schulz, P. (1997): Brandschutz in Geräten der Unterhaltungselektronik, In: Kunststoffe, Brandschutz und Flammenschutzmittel: Entwicklungen, Fortschritte, Trends, 2. Fachtagung, 09./10. April 1997, Festung Marienberg (Hrsg.: Troitzsch, J.), Kapitel I, Würzburg
- Schumacher, H., (1999), Gesprächsnotiz vom 17.3.1999, Fa. Isola, Düren
- Schwaben, H.-D. (1999): Polystyrol (PS), in: Kunststoffe 89 (10), 52-56
- Sellström, U., Jansson, B. (1995): Analysis of Tetrabromobisphenol-A in a product and environmental samples, Chemosphere 31, 3085-3092

Sistovaris, N., Asshauer, J., Jeske, V., Schuster, F. (1989): Combustion processes in laboratory devices – Fire simulations using the Lambda' concept – Extend of formation of hydrocyanic acid and aromatic compounds, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 334, 221-225

Sklorz, M. (1998): Verbrennungsexperimente mit Kunststoffen, Erzeugung und chemisch-toxikologische Charakterisierung von Löschwasser und Rauchgas, *Fortschritt Berichte VDI, Reihe 15: Umwelttechnik*, Nr. 197, VDI-Verlag, Düsseldorf

Smith-Hansen, L., Jørgensen, K.H. (1994): Combustion products from pesticides and other chemical substances determined by use of DIN 53436, *Fire Safety J.* 23, 51-66

Steffan, R. (1980): Chemische Untersuchung zur Spaltung vernetzter Phenolharze, Dissertation, Darmstadt

Streitwieser, A., Heathcock, C.H. (1990): *Organische Chemie*, 2. Nachdr. d. 1. Aufl., VCH, Weinheim, S. 1183-1185

Striebich, R.C., Rubey, W.A., Tirey, D.A., Dellinger, B. (1991): High-temperature degradation of polybrominated flame retardant materials, *Chemosphere* 23, 1197-1204

Syhre, M., Hanschmann, G., Heber, R. (1994): Chlorphenole – Derivatisierung auf moderne Art, *GIT Fachz. Lab.* 11, 1232-1236

Szwarc, W. (1952), Heat of formation of phenyl radicals and related bond dissociation energies, *J. Chem. Phys.* (20), 1171

Taylor, P.H., Wehrmeier, A., Sidhu, S.S., Lenoir, D., Schramm, K.-W., Kettrup, A. (2000): Copper-catalyzed chlorination and condensation of acetylene and dichloroacetylen, *Chemosphere* 40, 1297-1303

Thies, J., Neupert, M., Pump, W. (1990): Tetrabromobisphenol A (TBBA), its derivatives and their flame retarded polymers - content of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDF) - PBDD/F formation under processing and smouldering (worst case) conditions, *Chemosphere* 20 (10-12), 1921-1928

Thoma, H., Rist, Hauschulz, G., Hutzinger, O. (1986): Polybrominated dibenzodioxins and -furans from the pyrolysis of some flame retardants, *Chemosphere* 15, 649-652

Touval, I. (1996): Antimony flame retarder synergists, in: *Flame Retardants – 101: Basic dynamics past efforts create future opportunities*, Fire Retardant Chemical Association, Maryland, 24.-27. März, 1996 Spring Conference

Troitzsch, H.J. (1981): *Brandverhalten von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München

Troitzsch, H.J. (1993): Flame retardants, in: Gächter, R., Müller, H.: *Plastics additives handbook*, Carl Hanser Verlag, München, S. 709-746

- Troitzsch, J. (1997): Stand und Zukunft von Vorschriften und Normen. In: Troitzsch (Hrsg.): Kunststoffe, Brandschutz und Flamschutzmittel, 2. Fachtagung, April 1997, Festung Marienberg, Kapitel C, Würzburg
- U.S.-Environmental Protection Agency (EPA); Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
- U.S.-Environmental Protection Agency (EPA); Method 1613: Method, Tetra-through Octachlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dillution HRGC/HRMS, (1990), S. 19
- Ramalingam, B. et al. (1986): Synthesis and characterization of Polybromo- and Polybromochloro- Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, Chlorinated Dibenzodioxins Furans Perspect., 485-499
- Vehlow, J., Mark, F.E. (1997): Electrical and electronic plastics waste co-combustion, Association of Plastics Manufacturers in Europe, 8020/GB/02/97, Brüssel
- VDI-Richtlinie 3499 Blatt 1, Verein Deutscher Ingenieure Kommission zur Reinhaltung der Luft, „Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und –furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode“, Filter/Kühler-Methode, Blatt 2, Entwurf (1993)
- Vogg, H., Hunsinger, H., Kreis, S. (1994): Erfahrungen mit der Beprobung von Chloraromaten im Rohgas von Abfallverbrennungsanlagen, Staub – Reinh. d. Luft 54, 369-377
- Vogt, J. (1985): Thermal analysis of epoxid resins, Thermochim. Acta 85, 407
- Wehrmeier, A., Lenoir, D., Schramm, K.-W., Zimmermann, R., Hahn, K., Henkelmann, B., Kettrup, A. (1998): Pattern of isomers of chlorinated dibenzo-p-dioxins as tool for elucidation of thermal formation mechanisms, Chemosphere 36 (13), 2775-2801
- WHO (1995): Tetrabrombisphenol A and derivatives (Environmental Health Criteria: 172), ISBN 92 4 157172 1
- Wirts, M. (1997): Untersuchungen zum Einfluß der chemischen Struktur von Kunststoffen auf die Bildung von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und –furanen (PCDD/F) beim Brand in Anwesenheit von Polyvinylchlorid (PVC), Diplomarbeit, Braunschweig
- Zhu, X. (1996): Thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene with ammonium polyphosphate, J. Fire Sciences 14, 443-459
- Zitko, V. (1994): TLC detection of brominated flame retardants in styrofoam, Chemosphere 28, 1211-1215
- Zoller, W. (1986): Bildung polychlorierter, aromatischer Verbindungen bei thermischen Umsetzungen und deren Nachweis als Spurenstoffe in Proben aus Verbrennungsprozessen, Dissertation, Ulm

8 Anhang

8.1 Aufheizverhalten des Preßzylinders

Die Endtemperaturen (T_E) des Preßzylinders zur Extrusion der Kunststoffmischungen bei verschiedenen Ausgangsleistungen des Spannungsstellers werden in Tabelle A 1 aufgeführt. Gleichung 1 gibt die einzustellende Ausgangsleistung y [V] bei gewünschter Endtemperatur T_E an. Das Aufheizverhalten wird in Abbildung A 1 graphisch dargestellt.

Tabelle A 1: Ausgangsleistung – Endtemperatur

| Ausgangsleistung [V] | Endtemperatur T_E [°C] | | | arithmetisches Mittel [°C] | Standardabweichung σ_{n-1} | $\sigma_{n-1}/T_E \cdot 100$ |
|----------------------|--------------------------|-----|-----|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| 23 | 50 | 52 | 52 | 51 | 1,2 | $\pm 2,4$ |
| 69 | 127 | 125 | 128 | 127 | 1,5 | $\pm 1,1$ |
| 115 | 200 | 200 | 200 | 200 | - | - |
| 161 | 275 | 272 | 270 | 272 | 2,5 | $\pm 0,9$ |
| 207 | 330 | 325 | 328 | 328 | 2,5 | $\pm 0,8$ |

Gleichung 1:
$$y [V] = 657,39 - \sqrt{(657,39)^2 + \frac{6,5643 - T_E}{0,0014}}$$

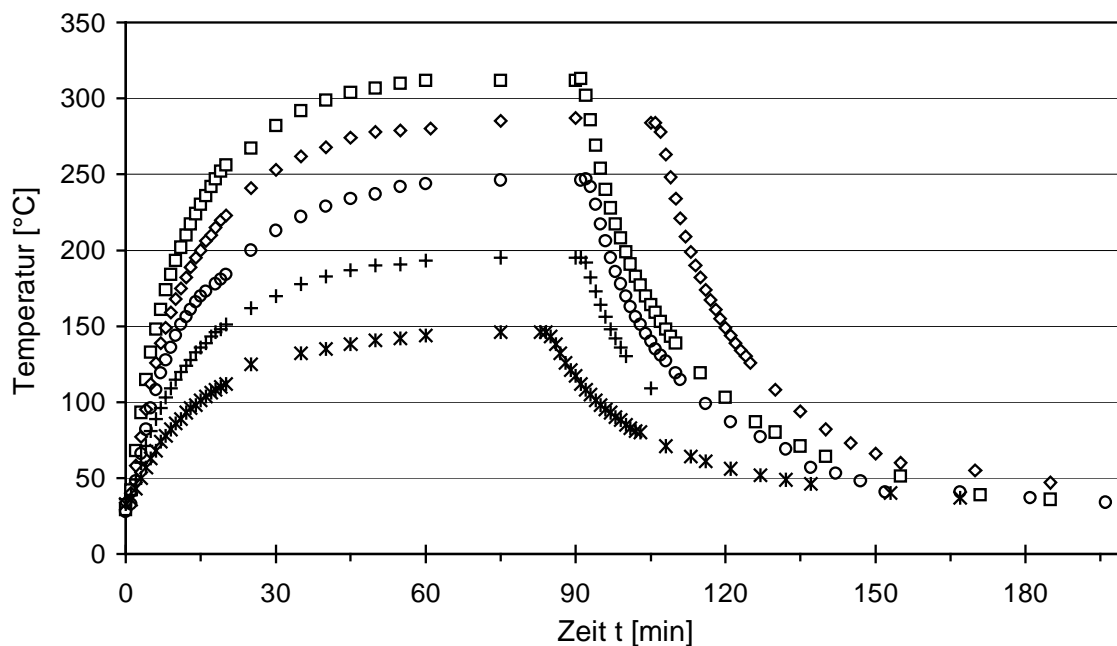


Abbildung A 1: Aufheizverhalten des Preßzylinders

8.2 Substanzidentifizierung auf der DC

Tabelle A 2: Nachweisbarkeit der FSM mit verschiedenen Verfahren

| Reagenz | TR | Ag | KIS | WR | F | I | UV 366 | UV 254 |
|---|----|----|-----|----|---|---|--------|--------|
| Bromorganische Verbindung | | | | | | | | |
| Bis(tribromphenoxy)ethan | | | | | | | | |
| TBBP-A- <i>bis</i> -(2,3-dibrompropylether) | | | | | | | | |
| TBBP-A-carbonatoligomer | | | | | | | | |
| Polydibromstyrol | | | | | | | | |
| Hexabromcyclododecan | | | | | | | | |
| Tetrabromphthalsäureanhydrid | | | | | | | | |
| Hexabrombiphenyl | | | | | | | | |
| Octabrombiphenyl | | | | | | | | |
| Pentabromdiphenylether | | | | | | | | |
| Octabromdiphenylether | | | | | | | | |
| Decabromdiphenylether | | | | | | | | |
| Tris(dibrompropyl)phosphat | | | | | | | | |
| TBBP-A | | | | | | | | |
| Pentabromphenol | | | | | | | | |
| 2,4,5,6-Tetrabromphenol | | | | | | - | | |
| 2,4,6-Tribromphenol | | | | | | - | | |
| 2,6-Dibromphenol | | | | | | - | | |
| 2,4-Dibromphenol | | | | | | - | | |
| Monobromphenol | | | | | | - | | |
| Pentabromtoluol | | | | | | - | | |
| Hexabrombenzol | | | | | | - | | |
| Tetrabrombenzol | | | | | | - | | |
| Tribrombenzol | | | | | | - | | |
| Dibrombenzol | | | | | | - | | |
| Monobrombenzol | | | | | | - | | |
| TBBP-S | | | | | | | | |
| TBBP-S- <i>bis</i> -allylether | | | | | | | | |
| TBBP-S- <i>bis</i> -(2,3-dibrompropylether) | | | | | | | | |

TR: Tollens Reagenz; Ag: Silbernitrat Reagenz; KIS: KI/Stärke; WR: Wursters Rot;
 F: Fluorescein; I: Iod; UV 254: UV-Bestrahlung bei 254 nm;
 UV 366: UV-Bestrahlung bei 366 nm

Legende

| Feld | Symbolisiert |
|------|------------------------|
| | kein Fleck erkennbar |
| | schwache Verfärbung |
| | Verfärbung |
| | sehr starke Verfärbung |
| - | nicht untersucht |

8.3 Quantitative Ergebnisse

Tabelle A 3: Gehalt an PBDD/F im Probenmaterial [µg/kg]

| | WDF [%] | brom. EP | PE 68 | Non Nen #52 | TBBP-S |
|-------------------------------|------------|----------|-------|----------------|--------|
| 1-MoBDD | 11 | | | | |
| 2,7/2,8-DiBDF | 83 | < 3 | < 3 | < 3 | < 3 |
| 2,7/2,8-DiBDD | 91 | | < 3 | | 1,97 |
| 2,3,8-TriBDF | 74 | | | | |
| 2,3,7-TriBDD | 72 | | | | |
| 2,3,7,8-TeBDF | 66 | | | | |
| 2,3,7,8-TeBDD | 67 | | | | |
| 1,2,3,7,8-PeBDF | 87 | | | | |
| 2,3,4,7,8-PeBDF | 83 | | | | |
| 1,2,3,7,8-PeBDD | 69 | | | | |
| 1,2,3,4,7,8-HxBDF | 111 | | | | |
| 1,2,3,6,7,8-HxBDD | 141 | | | | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF | 272 | | | | |
| OBDF | - | | | | |
| OBDD | n.b. | | | | |
| Σ (2,3,7,8) Te-OcBDD/F | | - | - | - | - |
| andere MoBDD | | | | | |
| andere MoBDF | | | | | |
| andere DiBDD | | | | | 2,62 |
| andere DiBDF | | | 4,04 | < 3 | |
| andere TriBDD | | 1,95 | 2,69 | < 7 | 112 |
| andere TriBDF | | | < 7 | | < 7 |
| andere TeBDD | | 8,79 | 16,8 | 14,4 | 110 |
| andere TeBDF | | | | | < 7 |
| andere PeBDF | | | < 33 | | |
| andere PeBDD | | | | | 37,4 |
| andere HxBDF | | | | | |
| andere HxBDD | | | | | |
| andere HpBDF | | | | | |
| andere HpBDD | | | | | |
| Σ Mo-HpBDD/F | | 11 | 24 | 14,4 | 262 |
| Σ Mo-OcBDD/F | | 11 | 24 | 14,4 | 264 |
| Σ TE | | - | - | - | - |
| Wiederfindung [%] | | | | | |
| ¹³ C-2,3,7,8-TeBDF | | - | - | - | - |
| ¹³ C-2,3,7,8-TeBDD | | - | - | - | - |

n.b.: nicht bestimmbar

Tabelle A 4: Gehalt an PBDD/F im Probenmaterial [µg/kg]

| | WDF [%] | TBBP-A | Fernseher | brom. EP/PE | TBBP-A/EP /PE |
|-------------------------------|------------|--------|-----------|----------------|------------------|
| 1-MoBDD | 32 | | | < 1 | |
| 2,7/2,8-DiBDF | 86 | | | < 1 | < 1 |
| 2,7/2,8-DiBDD | 91 | | | < 1 | < 1 |
| 2,3,8-TriBDF | 85 | | | < 1 | |
| 2,3,7-TriBDD | 81 | | | < 2 | |
| 2,3,7,8-TeBDF | 77 | | | | |
| 2,3,7,8-TeBDD | 70 | | | | 2,15 |
| 1,2,3,7,8-PeBDF | 74 | | | | |
| 2,3,4,7,8-PeBDF | 78 | | | | |
| 1,2,3,7,8-PeBDD | 76 | | | | |
| 1,2,3,4,7,8-HxBDF | 77 | | | | |
| 1,2,3,6,7,8-HxBDD | 87 | | | | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF | 82 | | | | |
| OBDF | - | | | | |
| OBDD | 93 | | | | |
| Σ (2,3,7,8) Te-OcBDD/F | | - | - | - | 2,15 |
| andere MoBDD | | | | 1,61 | 1,16 |
| andere MoBDF | | | | | |
| andere DiBDD | | | 3,56 | 0,81 | < 1 |
| andere DiBDF | | 5,27 | 1,94 | 1,93 | < 1 |
| andere TriBDD | | < 3 | 10,53 | 2,09 | 2,81 |
| andere TriBDF | | | 2,11 | 4,83 | 1,32 |
| andere TeBDD | | 3,95 | 6,48 | 3,71 | 9,27 |
| andere TeBDF | | | 0,81 | 2,42 | 2,15 |
| andere PeBDF | | | | | < 8 |
| andere PeBDD | | | | | 7,78 |
| andere HxBDF | | | | | < 17 |
| andere HxBDD | | | | | < 17 |
| andere HpBDF | | | | | |
| andere HpBDD | | | | | |
| Σ Mo-HpBDD/F | | 9,22 | 25,4 | 17,4 | 24,5 |
| Σ Mo-OcBDD/F | | 9,22 | 25,4 | 17,4 | 26,7 |
| Σ TE | | - | - | - | 2,15 |
| Wiederfindung [%] | | | | | |
| ¹³ C-2,3,7,8-TeBDF | | - | - | - | - |
| ¹³ C-2,3,7,8-TeBDD | | - | - | - | - |

Tabelle A 5: Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Kondensat nach den Verbrennungen [mg/kg]

| | 2-Kern | 3-Kern | 4-Kern | 5-Kern | 6-Kern | PAK |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|
| TBBP-S | n.n. | 16,2 | < 4 | < 4 | n.n. | 16,2 |
| Non Nen #52 | n.n. | 48,1 | 3,9 | 6,3 | n.n. | 58,3 |
| TBBP-A | n.n. | 4 | 8,4 | 13,5 | < 4 | 25,8 |
| PE 68 | n.n. | 15,8 | 4 | < 4 | n.n. | 19,8 |
| NonNen#52/Sb₂O₃ | 1 | 3 | 0,5 | 0,2 | n.n. | 4,7 |
| TV-Rückwand | 67 | 698 | 438 | 116 | 66,1 | 1.390 |
| Brom. EP-Harz/PE | 411 | 1.450 | 575 | 172 | 63,9 | 2.670 |
| TBBP-A/EP-Harz/PE | 1.090 | 719 | 299 | 165 | 52,3 | 2.330 |
| EP-Harz/PE + HBr | 2.730 | 1.730 | 493 | 112 | 59,9 | 5.120 |
| PE mit HBr | 2.080 | 1.680 | 397 | 110 | 35,2 | 4.300 |
| PS mit HBr | 7.450 | 11.200 | 2.410 | 806 | 65,3 | 21.900 |
| Ph-Harz mit HBr | 28,9 | 61,9 | < 2 | < 2 | n.n. | 90,8 |
| EP-Harz mit HBr | 11,7 | 49,2 | 10,9 | 2,4 | < 2 | 74,2 |

n.n.: nicht nachweisbar

8.3.1 TBBP-A und die strukturverwandten Verbindungen

Tabelle A 6: Gehalt an PBDD/F im Kondensat der Verbrennungsgase der bromorganischen Verbindungen des TBBP-Typs [mg/kg]

| | WDF [%] | TBBP-A | TBBP-S | Non Nen #52 | PE 68 |
|-------------------------------|------------|--------|--------|----------------|--------|
| 1-MoBDD | 87 | 0,75 | 10,6 | 1,18 | |
| 2,7/2,8-DiBDF | 76 | 17,4 | 55,6 | 32,7 | 1,71 |
| 2,7/2,8-DiBDD | 105 | 23,1 | 282 | 29,1 | 0,59 |
| 2,3,8-TriBDF | 66 | 0,56 | | 2,1 | 0,66 |
| 2,3,7-TriBDD | 63 | 0,65 | 2,90 | 2,1 | |
| 2,3,7,8-TeBDF | 71 | | 2,83 | 1,84 | |
| 2,3,7,8-TeBDD | 69 | 0,45 | 62,8 | 1,05 | < 0,66 |
| 1,2,3,7,8-PeBDF | 80 | | 2,63 | | < 0,33 |
| 2,3,4,7,8-PeBDF | 82 | | 1,42 | | |
| 1,2,3,7,8-PeBDD | 80 | | 82,2 | | < 0,66 |
| 1,2,3,4,7,8-HxBDF | 91 | | | | |
| 1,2,3,6,7,8-HxBDD | 96 | | | | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF | 138 | | | | |
| OBDF | - | | | | |
| OBDD | n.b. | | | | |
| Σ (2,3,7,8) Te-OcBDD/F | | 0,45 | 152 | 2,89 | - |
| andere MoBDD | | | 0,54 | | |
| andere MoBDF | | 11,8 | | 17,3 | 21,6 |
| andere DiBDD | | 19,5 | 11,8 | 13,9 | 0,59 |
| andere DiBDF | | 29,6 | 2,83 | 69,9 | 26,8 |
| andere TriBDD | | 37,6 | 216 | 243 | 2,9 |
| andere TriBDF | | 29,6 | 84,4 | 232 | 12,2 |
| andere TeBDD | | 30,1 | 969 | 126 | 13,6 |
| andere TeBDF | | 8,34 | 82,4 | 67 | 3,29 |
| andere PeBDF | | 1,38 | 20,9 | 4,66 | 1,71 |
| andere PeBDD | | 4,21 | 307 | 11 | 5,53 |
| andere HxBDF | | | 7,15 | 3,93 | |
| andere HxBDD | | | 145 | 6,23 | < 3,29 |
| andere HpBDF | | | | | |
| andere HpBDD | | | | | |
| Σ Mo-HpBDD/F | | 172 | 1.850 | 795 | 88,1 |
| Σ Mo-OcBDD/F | | 215 | 2.350 | 865 | 91,1 |
| Σ TE | | 0,45 | 105 | 1,23 | - |
| Winderfindung [%] | | | | | |
| ¹³ C-2,3,7,8-TeBDF | | - | - | - | - |
| ¹³ C-2,3,7,8-TeBDD | | - | - | - | - |

n.b: nicht bestimmbar

8.3.2 Einfluß des Synergisten und zusätzlicher Matrix

Tabelle A 7: Gehalt an PBDD/F nach der Verbrennung von Non Nen #52 mit Antimontrioxid (AT) und des Kunststoffmaterials der TV-Rückwand [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

| | WDF [%] | Non Nen #52 / Sb_2O_3 | TV-Rückwand |
|--------------------------------|------------|--|--------------|
| 1-MoBDD | 13 | 934 | |
| 2,7/2,8-DiBDF | 77 | 16.000 | 140 |
| 2,7/2,8-DiBDD | 88 | 4.340 | 54,7 |
| 2,3,8-TriBDF | 88 | 18.800 | 19,7 |
| 2,3,7-TriBDD | 87 | 10.600 | 11,5 |
| 2,3,7,8-TeBDF | 89 | 21.800 | 3,18 |
| 2,3,7,8-TeBDD | 91 | 18.700 | 15,9 |
| 1,2,3,7,8-PeBDF | 109 | < 3.300 | < 33,3 |
| 2,3,4,7,8-PeBDF | 96 | 3.000 | 26,1 |
| 1,2,3,7,8-PeBDD | 106 | 9.610 | < 33,3 |
| 1,2,3,4,7,8-HxBDF | 108 | | < 66,7 |
| 1,2,3,6,7,8-HxBDD | 111 | | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF | 111 | | < 333 |
| OBDF | - | | |
| OBDD | 156 | | |
| Σ (2,3,7,8) Te-OcBDD/F | | 53.100 | 45 |
| andere MoBDD | | | |
| andere MoBDF | | 16.700 | 3.900 |
| andere DiBDD | | 13.600 | 20,4 |
| andere DiBDF | | 92.500 | 991 |
| andere TriBDD | | 104.000 | 115 |
| andere TriBDF | | 341.000 | 198 |
| andere TeBDD | | 84.000 | 98,6 |
| andere TeBDF | | 90.100 | 130 |
| andere PeBDF | | 2.470 | 37,5 |
| andere PeBDD | | 8.280 | 49,0 |
| andere HxBDF | | | 56,0 |
| andere HxBDD | | | < 66,7 |
| andere HpBDF | | | < 333 |
| andere HpBDD | | | |
| Σ Mo-HpBDD/F | | 753.000 | 5.600 |
| Σ Mo-OcBDD/F | | 857.000 | 5.870 |
| Σ TE | | 27.200 | 29 |
| Winderfindung [%] | | | |
| ^{13}C -2,3,7,8-TeBDF | | - | 117 |
| ^{13}C -2,3,7,8-TeBDD | | - | 119 |

Tabelle A 8: Gehalt an Bromphenolen nach der Verbrennung von Non Nen #52 mit Antimontrioxid und des Kunststoffmaterials der TV-Rückwand [mg/kg]

| | Non Nen #52 | Non Nen #52 / Sb ₂ O ₃ | TV- Rückwand |
|------------------|---------------|---|-----------------|
| 4-MoBP | 1.300 | 4.410 | 676 |
| Andere MoBP | 10.100 | 10.200 | 913 |
| 2,6-DiBP | 16.700 | 2.120 | 168 |
| 2,4-DiBP | 25.100 | 11.800 | 462 |
| Andere DiBP | n.n. | 200 | 371 |
| 2,4,6-TriBP | 23.600 | 103.000 | 8.570 |
| Andere TriBP | n.n. | n.n. | n.n. |
| 2,3,4,6-TeBP | 354 | 1.440 | 122 |
| Andere TeBP | n.n. | n.n. | n.n. |
| PeBP | 1.180 | 1.520 | n.n. |
| Summe PBP | 78.300 | 135.000 | 11.300 |

Tabelle A 9: Gehalt an Brombenzolen nach der Verbrennung von Non Nen #52 mit Antimontrioxid und des Kunststoffmaterials der TV-Rückwand [mg/kg]

| | Non Nen #52 | Non Nen #52 / Sb ₂ O ₃ | TV- Rückwand |
|-------------------|--------------|---|-----------------|
| 1,4-DiBBz | n.n. | n.n. | n.n. |
| Andere DiBBz | 3.690 | 489 | 1,72 |
| 1,3,5-TriBBz | 587 | 329 | 0,72 |
| Andere TriBBz | 977 | 277 | 2,67 |
| 1,2,4,5-TeBBz | 161 | 188 | 0,26 |
| Andere TeBBz | < 20 | n.n. | 0,88 |
| PeBBz | n.n. | n.n. | n.n. |
| HxBBz | < 40 | n.n. | 0,50 |
| Summe PBBz | 5.410 | 1.620 | 6,76 |

8.3.3 Einfluß von freiem und einpolymerisiertem TBBP-A

Tabelle A 10: Gehalt an PBDD/F nach der Verbrennung von freiem und polymerem TBBP-A sowie einer Mischung aus EP-Harz und PE im Bromwasserstoffgasstrom [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

| | WDF [%] | bromiertes EP-Harz in PE | EP-Harz mit TBBP-A in PE | EP-Harz in PE im HBr-Strom |
|--------------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 1-MoBDD | 13 | 10,6 | 18,2 | 6 |
| 2,7/2,8-DiBDF | 77 | 34,6 | 24,2 | 25,6 |
| 2,7/2,8-DiBDD | 88 | 20,6 | 25,5 | 166 |
| 2,3,8-TriBDF | 88 | 3,99 | 4,03 | 5 |
| 2,3,7-TriBDD | 87 | 6,65 | | 69 |
| 2,3,7,8-TeBDF | 89 | | | 16 |
| 2,3,7,8-TeBDD | 91 | 7,31 | | 88 |
| 1,2,3,7,8-PeBDF | 109 | | | 11 |
| 2,3,4,7,8-PeBDF | 96 | | | 12 |
| 1,2,3,7,8-PeBDD | 106 | | | 17 |
| 1,2,3,4,7,8-HxBDF | 108 | | | 42 |
| 1,2,3,6,7,8-HxBDD | 111 | | | 30 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF | 111 | | | 61 |
| OBDF | - | | | |
| OBDD | 156 | | | |
| Σ (2,3,7,8) Te-OcBDD/F | | 7,31 | - | 276 |
| andere MoBDD | | 1,33 | 1,34 | |
| andere MoBDF | | 724 | 704 | 222 |
| andere DiBDD | | 9,31 | 16,1 | 302 |
| andere DiBDF | | 227 | 169 | 83,6 |
| andere TriBDD | | 40,6 | 31,6 | 4.630 |
| andere TriBDF | | 75,8 | 34,3 | 203 |
| andere TeBDD | | 47,9 | 35 | 4.850 |
| andere TeBDF | | 14,6 | 19,5 | 146 |
| andere PeBDF | | | 10,8 | 44 |
| andere PeBDD | | 14 | 9,41 | 542 |
| andere HxBDF | | | | 193 |
| andere HxBDD | | < 66,7 | | 160 |
| andere HpBDF | | | | |
| andere HpBDD | | | | 218 |
| Σ Mo-HpBDD/F | | 1.150 | 1.030 | 11.600 |
| Σ Mo-OcBDD/F | | 1.240 | 1.100 | 12.100 |
| Σ TE | | 7,31 | - | 112 |
| Winderfindung [%] | | | | |
| ^{13}C -2,3,7,8-TeBDF | | 114 | 127 | 91 |
| ^{13}C -2,3,7,8-TeBDD | | 115 | 129 | 104 |

Tabelle A 11: Gehalt an Bromphenolen nach der Verbrennung von freiem und polymerem TBBP-A sowie einer Mischung aus EP-Harz und PE im Bromwasserstoffgasstrom [mg/kg]

| | bromiertes EP-Harz in PE | EP-Harz mit TBBP-A in PE | EP-Harz in PE im HBr-Strom |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 4-MoBP | 244 | 258 | 10.700 |
| Andere MoBP | 1.166 | 1.050 | 810 |
| 2,6-DiBP | 723 | 1.480 | 503 |
| 2,4-DiBP | 383 | 384 | 3.360 |
| Andere DiBP | 43,9 | 1.180 | 1.940 |
| 2,4,6-TriBP | 1.070 | 105 | 2.110 |
| Andere TriBP | n.n. | n.n. | n.n. |
| 2,3,4,6-TeBP | n.n. | n.n. | 34,4 |
| Andere TeBP | n.n. | n.n. | 4,86 |
| PeBP | n.n. | n.n. | 27,5 |
| Summe PBP | 3.630 | 4.450 | 19.500 |

Tabelle A 12: Gehalt an Brombenzolen nach der Verbrennung von freiem und polymerem TBBP-A sowie einer Mischung aus EP-Harz und PE im Bromwasserstoffgasstrom [µg/kg]

| | bromiertes EP-Harz in PE | EP-Harz mit TBBP-A in PE | EP-Harz in PE im HBr-Strom |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 1,4-DiBBz | n.n. | n.n. | 2.150 |
| Andere DiBBz | 1.360 | 4.930 | 10.100 |
| 1,3,5-TriBBz | 120 | 121 | 810 |
| Andere TriBBz | 280 | 646 | 12.300 |
| 1,2,4,5-TeBBz | < 200 | < 200 | 445 |
| Andere TeBBz | < 200 | < 200 | 4.820 |
| PeBBz | n.n. | n.n. | 526 |
| HxBBz | n.n. | n.n. | 16.500 |
| Summe PBBz | 1.880 | 5.810 | 47.600 |

Tabelle A 13: PBDD/F-Gehalte aus den Rückstellproben (RS) und den wiederholten Verbrennungen von freiem und polymerem TBBP-A (N) [$\mu\text{g/kg}$]

| | WDF [%] | EP-Harz mit TBBP-A in PE (RS) | brom EP- Harz in PE (RS) | EP-Harz mit TBBP-A in PE (N) | brom EP- Harz in PE (N) |
|-------------------------------|------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 1-MoBDD | 31 | 73,4 | 23,1 | 68,1 | 27,6 |
| 2,7/2,8-DiBDF | 77 | 27,4 | 19 | 24 | 18,4 |
| 2,7/2,8-DiBDD | 83 | 5,49 | 3,39 | 4,68 | 2,63 |
| 2,3,8-TriBDF | 90 | 3,43 | 3,39 | | 3,29 |
| 2,3,7-TriBDD | 90 | | | | |
| 2,3,7,8-TeBDF | 107 | | | | |
| 2,3,7,8-TeBDD | 100 | | | | |
| 1,2,3,7,8-PeBDF | 93 | | < 6,7 | | |
| 2,3,4,7,8-PeBDF | 98 | | | | |
| 1,2,3,7,8-PeBDD | 90 | | | | |
| 1,2,3,4,7,8-HxBDF | 108 | | | | |
| 1,2,3,6,7,8-HxBDD | 103 | | | | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF | 184 | | | | |
| OBDF | - | | | | |
| OBDD | n.b. | | | | |
| Σ (2,3,7,8) Te-OcBDD/F | | - | - | - | - |
| andere MoBDD | | - | - | - | - |
| andere MoBDF | | 1.520 | 1.710 | 1.530 | 1.620 |
| andere DiBDD | | 44,6 | 8,14 | 27,4 | 7,89 |
| andere DiBDF | | 336 | 244 | 294 | 125 |
| andere TriBDD | | 22,6 | 23,8 | 8,01 | 3,29 |
| andere TriBDF | | 22 | 11,5 | 16 | 13,1 |
| andere TeBDD | | 28,8 | 52,9 | 4,01 | 3,29 |
| andere TeBDF | | 12,4 | 10,2 | 7,35 | 7,23 |
| andere PeBDF | | 11,7 | 12,9 | 13,4 | 7,23 |
| andere PeBDD | | 7,55 | 13,6 | | |
| andere HxBDF | | | | < 33 | < 33 |
| andere HxBDD | | | < 33 | | |
| andere HpBDF | | | | < 33 | < 33 |
| andere HpBDD | | | | | |
| Σ Mo-HpBDD/F | | 2.010 | 2.090 | 1.900 | 1.790 |
| Σ Mo-OcBDD/F | | 2.120 | 2.140 | 2.000 | 1.840 |
| Σ TE | | - | - | - | - |
| Wiederfindung [%] | | | | | |
| ¹³ C-2,3,7,8-TeBDF | | 89 | 78 | 94 | 101 |
| ¹³ C-2,3,7,8-TeBDD | | 92 | 81 | 92 | 103 |

n.b: nicht bestimmbar

8.3.4 Thermische Belastung der Kunststoffe im HBr-Strom

Tabelle A 14: Gehalt an PBDD/F nach der Verbrennung der Kunststoffe im Bromwasserstoffgasstrom [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

| | WDF [%] | PE | PS | EP-Harz | Ph-Harz |
|--------------------------------|------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| 1-MoBDD | 32 | 5,98 | 16,1 | 40,9 | 9,37 |
| 2,7/2,8-DiBDF | 86 | 41,9 | 103,4 | 409 | 1.670 |
| 2,7/2,8-DiBDD | 91 | 25,1 | 24,2 | 4.510 | 145 |
| 2,3,8-TriBDF | 85 | 11,4 | 16,1 | 12,8 | 65,6 |
| 2,3,7-TriBDD | 81 | 9,57 | 9,4 | | 13,4 |
| 2,3,7,8-TeBDF | 77 | 41,3 | 16,1 | 4,7 | 6,69 |
| 2,3,7,8-TeBDD | 70 | 7,77 | 6,71 | | 25,4 |
| 1,2,3,7,8-PeBDF | 74 | 188 | 19,5 | 26,9 | 11,4 |
| 2,3,4,7,8-PeBDF | 78 | 49,6 | 14,8 | 26,2 | 9,37 |
| 1,2,3,7,8-PeBDD | 76 | 15,6 | 9,4 | 9,4 | 23,4 |
| 1,2,3,4,7,8-HxBDF | 77 | 820 | 129 | 199 | < 33 |
| 1,2,3,6,7,8-HxBDD | 87 | 70,6 | < 33 | < 33 | 32,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF | 82 | 1.730 | 111 | 209 | < 33 |
| OBDF | - | 1.300 | | | |
| OBDD | 93 | 416 | | | |
| Σ (2,3,7,8) Te-OcBDD/F | | 4.640 | 307 | 475 | 108 |
| andere MoBDD | | | | 47,7 | |
| andere MoBDF | | 236 | 132 | 299 | 560 |
| andere DiBDD | | 68,8 | 46,3 | 369 | |
| andere DiBDF | | 263 | 141 | 291 | 360 |
| andere TriBDD | | 132 | 88 | 7.110 | 108 |
| andere TriBDF | | 261 | 210 | 946 | 115 |
| andere TeBDD | | 84,9 | 32,2 | 2.450 | 191 |
| andere TeBDF | | 206 | 165 | 330 | 71,6 |
| andere PeBDF | | 61,6 | 91,3 | 105 | 9,37 |
| andere PeBDD | | 57,4 | 20,1 | 192 | 282 |
| andere HxBDF | | 2.060 | 232 | 371 | 13,4 |
| andere HxBDD | | 138 | 29,5 | 79,9 | 197 |
| andere HpBDF | | 29,9 | < 33 | < 33 | |
| andere HpBDD | | 67 | 21,5 | < 33 | < 33 |
| Σ Mo-HpBDD/F | | 2.920 | 1.140 | 12.200 | 1.700 |
| Σ Mo-OcBDD/F | | 8.470 | 1.670 | 18.100 | 3.920 |
| Σ TE | | 162 | 35,4 | 41,6 | 46,3 |
| Wiederfindung [%] | | | | | |
| ^{13}C -2,3,7,8-TeBDF | | 93 | 87 | 62 | 73 |
| ^{13}C -2,3,7,8-TeBDD | | 96 | 95 | 72 | 79 |

Tabelle A 15: Gehalt an Bromphenolen nach der Verbrennung der Kunststoffe im Bromwasserstoffgasstrom [mg/kg]

| | PE | PS | EP-Harz | Ph-Harz |
|------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| 4-MoBP | 248 | 11.200 | 27.000 | 9.360 |
| Andere MoBP | 96,6 | 887 | 2.260 | 1.000 |
| 2,6-DiBP | 86,2 | 164 | < 0,2 | 56,3 |
| 2,4-DiBP | 1.203 | 7.100 | 32.100 | 10.400 |
| Andere DiBP | 101 | 1.900 | 3.060 | 2.330 |
| 2,4,6-TriBP | 295 | 45,6 | 2.860 | 8.920 |
| Andere TriBP | 35,2 | 16,5 | n.n. | n.n. |
| 2,3,4,6-TeBP | 24,4 | n.n. | 9,27 | 33,9 |
| Andere TeBP | 14 | 12,5 | 6,97 | 12,8 |
| PeBP | 30,5 | n.n. | 3,35 | 21 |
| Summe PBP | 2.130 | 21.300 | 67.300 | 32.200 |

Tabelle A 16: Gehalt an Brombenzolen nach der Verbrennung der Kunststoffe im Bromwasserstoffgasstrom [µg/kg]

| | PE | PS | EP-Harz | Ph-Harz |
|-------------------|----------------|--------------|---------------|--------------|
| 1,4-DiBBz | n.n. | n.n. | n.n. | 482 |
| Andere DiBBz | 23.700 | 1.860 | 363 | 1.890 |
| 1,3,5-TriBBz | 1.260 | n.n. | 161 | 321 |
| Andere TriBBz | 10.200 | 1.250 | 1.730 | 2.330 |
| 1,2,4,5-TeBBz | 4.670 | 524 | 1.290 | 121 |
| Andere TeBBz | 7.360 | 1.370 | 3.190 | 562 |
| PeBBz | 5.030 | 202 | n.n. | n.n. |
| HxBBz | 47.800 | 1.860 | 6.370 | n.n. |
| Summe PBBz | 100.000 | 7.060 | 13.100 | 5.710 |

Lebenslauf

Persönliche Daten:

| | |
|----------------------|-----------------------|
| Name: | Fabian Tobias Dettmer |
| Geburtsdatum: | 14. Oktober 1970 |
| Geburtsort: | Braunschweig |
| Familienstand: | verheiratet |
| Staatsangehörigkeit: | deutsch |

Ausbildung:

| | |
|-------------|---|
| 1975 - 1979 | Grundschule Bültenweg, BS |
| 1979 - 1981 | Orientierungsstufe Franzisches Feld, BS |
| 1981 - 1990 | Gymnasium Neue Oberschule, BS |
| 1990 - 1996 | Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig |
| 1996 | Abschluß Diplom |

Tätigkeiten:

| | |
|-------------|--|
| 1997 - 1999 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig |
|-------------|--|